

PHOTOCATALYST-CARRYING STRUCTURE AND PHOTOCATALYST COATING MATERIAL

Patent
Number: EP0923988, A4

Publication
date: 1999-06-23

Inventor(s): FUKAYAMA SHIGEMICHI (JP); ABE SHINJI (JP); KIMURA NOBUO (JP); YOSHIMOTO TETSUO (JP)

Applicant(s): NIPPON SODA CO (JP)

Requested
Patent: WO9700134

Application
Number: EP19960917713 19960618

Priority
Number(s): WO1996JP01669 19960618; JP19950175422 19950619; JP19950349334 19951220; JP19950349335 19951220; JP19950349336 19951220; JP19950349337 19951220; JP19950349338 19951220; JP19950353742 19951228; JP19960034350 19960129; JP19960052469 19960215; JP19960063673 19960226; JP19960150115 19960521


IPC
Classification: B01J35/02

EC
Classification: B01J35/00D; B01J35/00D6; C03C17/42

Equivalents: CN1081490B, CN1188428, US6228480

Cited
Documents: EP0633064; EP0684075; EP0792687; EP0119331; US5415690

Abstract

The present invention provides a photocatalyst-carrying structure which has a structure, wherein an adhesive layer is provided in between a photocatalyst layer and a substrate, the adhesive layer is composed of silicon-modified resin, polysiloxane-containing resin or colloidal silica-containing resin, and for forming the photocatalyst layer a composition comprising a metal oxide gel or a metal hydroxide gel and a photocatalyst is used. Further, the present invention also provides a photocatalyst coating agent for producing a photocatalyst-carrying structure which contains silicon compound, at least one metal oxide sol or metal hydroxide sol, and at least one photocatalyst powder or sol. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Description

Field of the Invention

[0001] The present invention is related to a structure carrying a photocatalyst which is useful for antifouling, cleaning water, deodorization, pasteurization, a treatment of waste water, decomposition of water, a control of algae growth and various chemical reactions.

Background Art

[0002] Titanium dioxide, which is n-type semiconductor, has been known as a photocatalyst that

activates various chemical reactions with ultraviolet radiation energy, such as chemical reactions resulted in during a process of decomposition of water, deodorization, pateurization. cleaning of water, a treatment of waste water or the like. It is said that the catalytic activity of a photocatalyst can be generally high when it is used either in powder form or in a form of suspension in a solvent, however, in many cases, such photocatalyst is practically obliged to be used in a form being carried on a certain substrate. For utilizing ultraviolet radiation energy from light efficiently, it is advantageous to make a substrate into a shape like a paper or a sheet, which can secure the wider light irradiation area, moreover, it is further advantageous to make the surface of the substrate into a porous structure in order to increase contacting area of the substrate with a reactant with which an objective chemical reaction is desired to be proceeded in the presence of a photocatalyst.

[0003] Various substrates which comprise a photocatalyst have been proposed in the past. For example, (A) a light transmissible material, such as cellulose nitrate, glass, poly(vinyl chloride), plastics, nylon, methacrylic resin and polypropylene, is disclosed in Japanese Patent Laid-opened No. Sho 62-66861, (B) polypropylene fibers and ceramics are disclosed in Japanese Patent Laid-opened No. Hei 2-68190, and (C) glass, ceramics, nylon, acryl and polyester resins are disclosed in Japanese Patent Laid -opened No. Hei 5-309267.

[0004] However, among the materials as disclosed above, it is reported that the one comprising an organic material as its main component has the disadvantage that the organic material can be decomposed and deteriorated due to catalytic reaction caused by a photocatalyst contained in the said material, and the durability thereof has therefore been problematic (see Fumiaki Ootani0 Kobunsi Kako No. 42, vol. 5, page 18 (1993); "Titanium dioxide", by Manabu Kiyono, published by Gihodo, page 165).

[0005] Further, even though the substrate is composed of an inorganic material, such as glass and ceramics, there must be some problems in the durability property of the substrate, such that, if an organic polymer resin is used as an adhesive for carrying a photocatalyst on the substrate, the photocatalytic activity may be lowered due to coverage of the surface of photocatalyst particles with such resin, and that the photocatalyst may be exfoliated from the substrate due to the cause of decomposition and deterioration of said organic polymer resin by virtue of its photocatalytic activity.

[0006] In order to avoid having such problems as described above, a method called spattering method whereby any organic materials do not remain (Japanese Patent Laid-opened No. Sho 60-044053), a method to coat and bake an organic titanate (Japanese Patent Laid-opened No. Sho 60-118236), a method to spray and bake titania sol (Japanese Patent Laid-opened No. Hei 5-253544), and the others have been employed, in case that the substrate used is an inorganic heat-resistant material.

[0007] However, these methods have a problem that they require a process of baking the substrate at a high temperature in order to obtain production and crystalization of photocatalyst particles over the substrate and adhesive property with the substrate, and therefore, it is difficult to carry photocatalyst over a wide area and the production according to these methods requires very high cost.

[0008] Whereas, for carrying a photocatalyst onto a glass fiber paper, a method to use a metal oxide sol as an adhesive has been proposed (see Japanese Patent Laid-opened No. Hei 5-309267).

[0009] However, the adhesive property of a metal oxide sol, such as silica sol, is very weak because it is derived from van der Waars force (see Fine Ceramics, vol. 1. page 216-223. 1980) so that the binding strength and durability of the adhesive were insufficient. Further, the method additionally requires a process of baking at a high temperature, and therefore, it was not applicable for all types of substrates including commonly used types of resins which are easily decomposed by heating.

[0010] In an example wherein a metal oxide, such as silica gel and clay mineral, in a sol state carrying photocatalyst powder thereon, there is a report that the photocatalytic decomposition reaction of propione aldehyde gas is accelerated by virtue of the effect of a substrate as an adsorbent (see Symposium, "Recent development in Photocatalytic Reaction", previous manuscripts, by Society for the Study of Photofunctional Materials, No. 2-11 page 39, 1994).

[0011] However, no report has been made up till now describing that a substrate having excellent adhesive property and durability while keeping the high photocatalytic activity of a photocatalyst which is uniformly distributed in a metal oxide sol as described above is obtained.

[0012] Whereas, a method to fix a photocatalyst by using a fluororesin has been also proposed (see Japanese Patent Laid-opened No. Hei 6-315614). However, the price of fluororesin is high, and it is required to cover the most of the surface of photocatalyst particles with fluororesin in order to stick

photocatalyst particles strongly. Accordingly, the catalytic activity of a photocatalyst becomes lower than the activity given by the same photocatalyst in powder form. Although an example that intends to carry a photocatalyst onto a substrate by means of mixing the photocatalyst with a binder resistant to decomposition, such as fluororesins and poly(organosiloxane), has been known (see EP-0633064) it is not sufficient to solve practically such problems as to adhesive property and durability.

[0013] As described above, the following three points can be given as problems to be solved when carrying a photocatalyst onto a substrate, which are (1) an adhesive property between a photocatalyst and a substrate should be good, (2) the photocatalytic activity of a photocatalyst does not degrade when it is carried onto a substrate and (3) both of a substrate and an adhesive should not be deteriorated due to presence of a photocatalyst carried thereon and the substrate can keep its binding strength, durability and catalytic activity. Furthermore, when using a photocatalyst-carrying structure under a condition of a high temperature and high humidity, a property to maintain excellent adhesive property after dipping it into boiling water is required for the structure, for example.

[0014] Whereas, it is required for a photocatalyst coating material used for carrying a photocatalyst onto a substrate a property that the photocatalyst coating material causes neither its viscosity increase nor its particle sedimentation even after the preservation for at least one month and preferably more than three months. Also, a property that enables to carry a photocatalyst onto a substrate without deteriorating its photocatalytic activity when coating the photocatalyst onto a product for practical use, is required as well.

[0015] The inventors of the present invention have found a method to strongly glue a photocatalyst onto a substrate by providing a specific adhesive layer in between a photocatalyst layer and a substrate to thereby protect the substrate provided under the adhesive layer from its deterioration due to photocatalytic action derived from the photocatalyst and strongly glue the photocatalyst layer to the substrate and by making the adhesive layer resistant to deterioration due to photocatalytic action, providing a solution for the problems as described above.

Disclosure of Invention

[0016] The inventors of the present invention found that silicon-modified resin, such as acryl-silicon resin or epoxy-silicon resin, containing 2-60 % by weight of silicon, a resin containing 5-40 % by weight of colloidal silica, and a resin containing 3-60 % by weight of polysiloxane, which is a polycondensation reaction product of a compound represented by a general formula (1);

"(1)" $\text{SiCl}_n\text{I}_{4-n}(\text{OH})_m\text{R}_n\text{OR}_m$ wherein R is an alkyl having 1-8 carbon atoms which is unsubstituted or substituted with any of amino, carboxyl or chlorine atom, R is an alkyl having 1-8 carbon atoms or an alkoxy-substituted alkyl having 1-8 carbon atoms, n is 0, 1 or 2, m and n are each independently 0 or any of integers of from 1 to 3, m is any of integers of from 2 to 4, provided the sum of n, m, n and m is 4, can strongly glue a photocatalyst and protect the substrate from photocatalytic action derived from a photocatalyst.

[0017] Moreover, for solving the problem on the photocatalyst coating material, the inventors of the present invention have found out that a photocatalyst coating material comprising 0.001-5 % by weight of one or more of alkoxysilanes represented by a general formula (2);

"(2)" SiR_nOR_m wherein R is an alkyl having 1-8 carbon atoms which is unsubstituted or substituted with any of amino, chlorine atom or carboxyl, R is an alkyl having 1-8 carbon atoms or an alkoxy-substituted alkyl having 1-8 carbon atoms, n5 is 0, 1 or 2, or the hydrolysis products thereof, 1-30 % by weight of a metal oxide sol and/or a metal hydroxide sol on the solid component basis, and 0.1-30 % by weight of a photocatalyst in powder and/or sol, can be stable for a long time and does not result viscosity increase and particle sedimentation, and they have accordingly accomplished the present invention.

[0018] Furthermore, the inventors of the present invention have also found out that the photocatalyst-carrying structure and the photocatalyst coating material described above can be carried onto various substrates, such as glass, plastics, metals, cloth and woody materials, and can be coated onto lens, adhesive films, window shades, nonwoven fabrics, wooden doors, etc. by using the photocatalyst coating material according to the present invention.

[0019] The present invention is further described in detail in the following.

[0020] In the present invention, a resin to be used for forming the adhesive layer in the photocatalyst-carrying structure is selected from a group consisting of silicon-modified resin, such as acryl-silicon

resin or epoxy-silicon resin, comprising 2-60 % by weight of silicon, a resin comprising 5-40 % by weight of colloidal silica and a resin comprising 3-60 % by weight of polysiloxane.

[0021] When any of silicon-modified resin containing silicon at content of less than 2 % by weight, such as acryl-silicon resin, a resin containing polysiloxane at a content of less than 3 % by weight and a resin containing colloidal silica at content of less than 5 % by weight is used, the binding force between the adhesive layer and the photocatalyst layer degrades, and the adhesive layer is deteriorated due to the action of a photocatalyst, thereby the photocatalyst layer tends to be exfoliated easily. Whereas, when silicon-modified resin, such as acryl-silicon resin containing silicon at a content more than 60 % by weight is used, the binding between the adhesive layer and the substrate gets worth and the abrasion-resistant property of the structure degrades because of the lowering of the hardness of the adhesive layer.

[0022] Whereas, when a resin containing polysiloxane more than 60 % by weight or a resin containing colloidal silica more than 40 % by weight is used, the adhesive layer becomes porous, the substrate provided under the adhesive layer deteriorates due to the effect of a photocatalyst, and binding condition between the substrate and the adhesive layer degrades, and the photocatalyst layer thereby tends to be easily exfoliated from the substrate.

[0023] When using silicon-modified resin, such as acryl-silicon resin and epoxy-silicon resin, as an adhesive layer material, any silicon-modified resin prepared according to any method for introducing silicon into resin, such as an ester exchange method, graft reaction method using silicon macromers and reactive silicon monomers, hydrosilylation reaction method and block copolymerization method, can be used in the present invention.

[0024] As a resin whereto silicon is introduced, acryl resin and epoxy resin are the most suitable in terms of film-forming property, toughness and adhesion property to the substrate, however, other resins, such as alkyd resin, urethane resin and polyester resin, can be used as well. In addition, these resins can be used in the either type of solution or emulsion. Also, it is not problematic even though such resin contains an additive, such as a cross-linking agent.

[0025] A photocatalyst-carrying structure with improved adhesive property and durability can be obtained if a resin used for forming an adhesive layer is polysiloxane, and the polysiloxane is a hydrolysis product of a silicon alkoxide having 1-5 carbon atoms or a product derived from such a hydrolysis product. If alkoxy group of the silicon alkoxide contains 6 or more carbon atoms, such resin becomes costly, and the adhesive property and durability of the resin deteriorate because it is difficult to harden the alkoxide in the resin due to its slow hydrolysis rate.

[0026] It is also possible to use polysiloxane which is obtained by subjecting silicon alkoxide partially containing chlorine to hydrolysis, however, a substrate may result corrosion due to the presence of chlorine ions as an impurity when using polysiloxane containing a high degree of chlorine atoms, which also degrades the adhesive property of the adhesive layer.

[0027] As a method to introduce polysiloxane into a resin, a method to mix it in a form of a silicon alkoxide monomer with a resin solution and subsequently allowing it to hydrolysis with moisture in the air at the time of forming an adhesive layer, a method to mix a product obtained by partially allowing silicon alkoxide to hydrolysis with a resin and subsequently allowing the mixture to hydrolysis with moisture in the air at the time of forming a protective film, etc. are known, any method which allows an uniform mixing with a resin can be employed. A small amount of an acid or base catalyst may be added to change the speed of hydrolysis of silicon alkoxide.

[0028] As examples for a resin suitable to be introduced with polysiloxane, acryl resin, acryl-silicon resin, epoxy-silicon resin, silicon-modified resin, urethane resin, epoxy resin, polyester resin, alkyd resin, etc. can be given, however, silicon-modified resin including acryl-silicon resin and epoxy-silicon resin are the most preferable one in view of their durability property.

[0029] If the adhesive layer is composed of a resin that contains colloidal silica, it is preferable if the diameter of colloidal silica particles is 10 nm or less. When the diameter exceeds 10 nm, the resin in the adhesive layer further deteriorates due to the influence of a photocatalyst, and binding condition between the photocatalyst layer and the adhesive layer become worse as well. As a method to introduce such colloidal silica into the resin, it is known that a method to mix a resin solution with a colloidal silica solution, then apply it and subsequently dry it to form an adhesive layer is the easiest, however, a method to form an adhesive layer by allowing a resin to polymerization while dispersing colloidal silica in the resin and then to apply the synthesized resin and dry it, is also acceptable. It is also possible to use colloidal silica after treating it with a silane coupler for improving adhesive property

and dispersibility of colloidal silica and a resin.

[0030] As examples for a resin whereto colloidal silica is introduced, acryl resin, acryl-silicon resin, epoxy-silicon resin, silicon-modified resin, urethane resin, epoxy resin, polyester resin, alkyd resin, etc. are given, however, silicon-modified resins including acryl-silicon resin and epoxy-silicon resin, are the most suitable one in term of durability.

[0031] As the colloidal silica, any silica sol, which is produced either by subjecting sodium silicate solution to cation exchange or by subjecting silicon alkoxide to hydrolysis, can be used.

[0032] Whereas, for a purpose to prevent deterioration of a resin used for an adhesive layer by influence of a photocatalyst and to improve its durability, a mixing of the resin with a photostabilizing agent and/or an ultraviolet absorbent or the like may provide a good effect. As usable photostabilizing agents, it is preferable to use hindered amine compounds, however, any other compounds can be used as well. Whereas, triazole compounds can be used as an ultraviolet absorbent. The amount of the ultraviolet absorbent to be added to the resin is in a range of from 0.005 % by weight to 10% by weight based on the weight of the resin, and more preferably from 0.01% by weight to 5% by weight. By treating the surface of the adhesive layer with a silane-containing or titan-containing coupler, the binding condition between the adhesive layer and the photocatalyst layer may be improved.

[0033] As a method to carry an adhesive layer on a substrate, a method to coat the substrate with a resin solution according to any of printing method, sheet molding method, spray blowing method, dipping and coating method, spin coating method, etc. and then to dry the coated-substrate can be employed. The temperature for drying the coated-substrate is preferably at 150 DEG C or less, though it differs depending on type of solvents and resins. When a thickness of an adhesive layer is 0.1 μm or more, it is possible to prepare a photocatalyst-carrying structure which can strongly bind a photocatalyst layer and a substrate and has high durability. Whereas, in case of a coating method, such as gravure method, which requires a process for drying and curing the adhesive layer in a short time, it is also allowable to add a curing agent, such as silicon compounds or the like, into the adhesive layer material from 0.1 to 10% by weight based on the weight of the solid component of the adhesive layer material, depending upon hardening speed required.

[0034] A metal oxide gel or a metal hydroxide gel presenting in a photocatalyst layer provides an effect to fix photocatalyst powder and to strongly adhere it to an adhesive layer, and therefore, a photocatalyst-carrying structure comprising such metal oxide gel and/or metal hydroxide gel show excellent adhesibility, durability and weather resistance as shown in the examples of the embodiment for the present invention. In addition, such metal oxide gel and metal hydroxide gel have porous structure and are adsorbate, and they have further an effect to enhance photocatalytic activity. A preferable range for the content of such metal oxide gel or metal hydroxide gel in the photocatalyst layer is from 25 to 95% by weight. When this content is less than 25% by weight, the binding with an adhesive layer may be insufficient, whereas photocatalytic activity may be insufficient when that content exceeds 95% by weight.

[0035] Furthermore, the binding described above and the photocatalytic activity can be improved, when the specific surface area of the metal oxide gel or the metal hydroxide gel after drying at 150 DEG C is 50 m^2/g or more, and more preferably 100 m^2/g or more.

[0036] As examples for a metal in the metal oxide gel and the metal hydroxide gel as described above, silicon, aluminium, titanium, zirconium, magnesium, niobium, tantalum, tungsten, tin, etc. are given.

[0037] The sticking property of a photocatalyst layer after dipping it into boiling water can be improved by using a metal oxide gel or a metal hydroxide gel comprising 2 or more metals selected from a group consisting of silicon, aluminium, titanium, zirconium and niobium. As examples for a combination of metal components showing boiling water resistance, silicon-aluminium, silicon-titanium, silicon-zirconium, silicon-niobium, aluminium-titanium, aluminium-zirconium, aluminium-niobium, aluminium-tantalum, titanium-zirconium, titanium-niobium, titanium-tantalum, silicon-aluminium-zirconium and silicon-aluminium-titanium are given as preferable, and metal oxide gels and metal hydroxide gels comprising metals, such as silicon-aluminium, silicon-titanium, silicon-zirconium, silicon-titanium-aluminium and silicon-aluminium-zirconium are given as more preferable ones.

[0038] If the specific surface area of these metal oxide gels or metal hydroxide gels is 50 m^2/g or more, they provide high sticking property and improved photocatalytic activity to a photocatalyst layer, thereby allowing the photocatalyst-carrying structure to retain excellent binding property even after dipping it into boiling water. In practical uses, both gels prepared by mixing a sol for forming a gel and complex oxide gels prepared by coprecipitation method or the like may be used. For mixing with a photocatalyst,

it is desirable either to uniformly mix a metal oxide or hydroxide in a state of sol before forming gel or to mix in a stage of a raw material before preparing a sol.

[0039] As a method to prepare gels, a method to hydrolyze a metal salt, a method to decompose a metal salt by neutralization, a method to exchange ions, a method to hydrolyze a metal alkoxide, and the like can be given, however, any methods by which the gel is obtained in a state that photocatalyst be uniformly dispersed in the gel, are allowable to use. Provided, as the sticking property and the photocatalytic activity of a photocatalyst may be affected if plenty of impurities are contained in the gel, it is preferable to use a gel containing less impurities.

[0040] Further, by adding either of silicon-modified resin or a silane coupler into a photocatalyst layer from 10 to 50% by weight, it is possible to obtain a photocatalyst layer which retains high photocatalytic activity and has an excellent binding property evaluated as more than 6 points according to the adhesive property test, cross-cut Scotch tape test provided in JIS-K5400 even after dipping it into boiling water for 15 minutes.

[0041] The silicon-modified resin or a silane coupler to be added into a photocatalyst layer has an effect to improve the adhesive property of the photocatalyst layer to a substrate in boiling water. As the silicon-modified resin, commonly available resins, such as silicon-acryl resin and silicon-epoxy resin, either in a state of solution in a solvent or suspension in water are usable. Whereas, as the silane coupler, a compound represented by general formulas, RSi(Y)_3 and $(\text{R})_2\text{Si(Y)}_2$, wherein R is an organic functional group and Y is chlorine atom or alkoxy, and the like are usable. In the general formulas described above, methyl, ethyl, vinyl, gamma -glycidoxypopyl, gamma -methacryloxypropyl, gamma -(2-aminoethyl)aminopropyl, gamma -chloropropyl, gamma -mercaptopropyl, gamma -aminopropyl, and gamma -acryloxypropyl, etc. are given as the examples for a substituent represented by R, and in addition to chlorine atom, any of C1-C5 alkoxy, such as methoxy, ethoxy, beta -methoxyethoxy and beta -ethoxyethoxy, are also usable as a substituent represented by Y.

[0042] The amount of silicon-modified resin and a silane coupler to be added to a photocatalyst layer is preferably from 10 to 50% by weight on the solid component basis. If the such amount is less than 10% by weight, binding property after allowing the layer to boiling water test will be reduced, whereas the added-amount exceeds 50% by weight, remarkable decrease in photocatalytic activity may be caused. As the method to add either the silicon-modified resin or the silane coupler into a photocatalyst layer, a method to add such resin into a photocatalyst in a state of either powder or sol and a method to add them into either a metal oxide sol or a metal hydroxide sol which are used for forming a metal oxide gel and added with a photocatalyst. The addition of silicon-modified resin in emulsion to the sol described above is particularly preferable, since it can improve binding property of a photocatalyst layer in boiling water with nearly no decrease of photocatalytic activity.

[0043] Also, an additive, such as a cross-linking agent, can be combined into the silicon-modified resin or the silane coupler.

[0044] As the photocatalyst of the present invention, any type thereof, such as in powder form, sol and solution, can be usable if it can bind with an adhesive layer and show the photocatalytic activity, when it has been dried at a drying temperature for the photocatalyst layer. When a photocatalyst in a sol state is used, it is preferable to use the one of which particle diameter is 20 nm or less, and more preferably 10 nm or less, because the transparency of a photocatalytic layer may be improved and linear permeability thereof increases, and therefore, it is especially preferable to use such photocatalyst for coating of glass substrates and plastic moldings, which are required to be transparent. Furthermore, if color and/or patterns are applied on an underlying substrate, a transparent photocatalyst layer coated with such photocatalyst is advantageous because it does not give adverse influence to colors and/or patterns on the underlying substrates.

[0045] As the photocatalyst to be used for the photocatalyst layer according to the present invention, TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CdS , GaP , InP , GaAs , BaTiO_3 , KNbO_3 , Fe_2O_3 , Ta_2O_5 , WO_3 , SnO_2 , Bi_2O_3 , NiO , Cu_2O , SiC , SiO_2 , MoS_2 , InPb , RuO_2 , CeO_2 and the like, and mixtures of these photocatalysts with a metal or a metal oxide, such as Pt, Rh, Ru, Nb, Cu, Sn, Ni and Fe, can be used. In addition thereto, all mixtures prepared by adding a metal, such as Pt, Rh, Ru, Nb, Cu, Sn, Ni and Fe, into the photocatalyst by using photocatalyst reduction reaction, are also applicable in the present invention. The photocatalytic activity increases along with the increase of content of a photocatalyst in the photocatalyst layer, however, it is preferable to maintain the content to 75% by weight or less in view of maintaining sufficient binding property.

[0046] The photocatalyst coating material according to the present invention is characterized in that the solution comprises silicon compound 0.001-5% by weight, a metal oxide sol and/or a metal hydroxide

sol 0.1-30% by weight on the solid component basis and a photocatalyst powder and/or sol 0.1-30% by weight on the solid component basis.

[0047] As the examples for the silicon compounds added to the photocatalyst coating material of the present invention, alkoxy silane represented by a general formula (2),
 "(2)" SiRn5(OR)4-n5 wherein R is unsubstituted or substituted alkyl having 1-8 carbon atoms with amino, chlorine atom or caboxyl, R is an alkyl having 1-8 carbon atoms substituted with alkyl having 1-8 carbon atoms or alkoxy, and n5 is any of 0, 1, 2 and 3, and the mixtures with one or more of those hydrolyzed products can be used. In the general formula (2), methyl, ethyl, vinyl, gamma - glycidopropyl, gamma -methacryloxypropyl, gamma -(2-aminoethyl)aminopropyl, gamma - chloropropyl, gamma -mercaptopropyl, gamma -aminopropyl, gamma -acryloxypropyl and the like are given as the example for the substituent represented by R, and C1-C8 alkoxy, such as methoxy, ethoxy, n-propoxy, i-propoxy, n-butoxy, beta -ethoxyethoxy and 2-ethylhexyloxy, are preferable as examples for the substituent represented by -OR. As the example for the silicon compounds represented by the general formula (2), tetramethoxy silane, tetraethoxy silane, methyltrimethoxy silane, methyltriethoxy silane, and mixtures consisting of one or more hydrolysis products of those compounds mentioned hereinabove can be preferably given.

[0048] By adding a small amount of the silicon compound described above into a coating solution for forming a photocatalyst layer, stable coating material for forming a photocatalyst layer which results in a less increase of viscosity and particles sedimentation even preserving it for a long time can be obtained. As to the amount of the silicon compound to be added to the coating material for forming a photocatalyst layer, it is preferable to add it from 0.001 to 5% by weight on the solid component basis. When the such amount is less than 0.001% by weight, the stability of the coating material for forming a photocatalyst layer becomes lowered when it is preserved for a long time, whereas a prominent decrease in photocatalytic activity will be caused when such amount to add is more than 5% by weight. As a method to add a silicon compound into a coating material for forming a photocatalyst layer, a method to add it into a solution of a photocatalyst in the either form of powder or sol, a method to add it into sol of either a metal oxide or a metal hydroxide, which are added together with a photocatalyst, and the like can be employed. Alternatively, partly-hydrolyzed silicon compounds may be added into the coating material. As the silicon compound to be added into the coating material for forming a photocatalyst layer has an effect to increase the binding property of a photocatalyst in boiling water, it is possible to reduce an amount of the silicon compound to add when the silane coupler as described above or the like has been added into the coating material.

[0049] It is preferable to add a metal oxide sol and/or a metal hydroxide sol 0.1-30% by weight and photocatalyst powder and/or sol 0.1-30% by weight on the solid component basis relative to the weight of the coating material for forming a photocatalyst layer, respectively, into the said coating solution.

[0050] If a ratio of amount of the metal oxide sol and/or the metal hydroxide sol to add is less than 0.1% by weight, property to bind a photocatalyst to a substrate will be insufficient, whereas if the such rate is more than 30% by weight, the amount of photocatalyst powder and/or sol added concurrently is obliged to be reduced, thereby photocatalytic activity will be lowered. Whereas, photocatalytic activity will be too low if a ratio of amount of the photocatalyst powder and/or sol to add is less than 0.1% by weight, and a photocatalyst layer will be easily exfoliated since the amount of a metal oxide sol and/or a metal hydroxide sol for binding the layer to a substrate is obliged to be reduced if a ratio of amount of the photocatalyst powder and/or sol to add is 30% by weight or more.

[0051] The coating material for forming a photocatalyst layer according to the present invention is concurrently used with a coating material for forming an adhesive layer, with which an adhesive layer can be formed in between a photocatalyst layer and a substrate. As the coating material for forming an adhesive layer, a composition which contains from 1 to 50% by weight on the solid components basis a silicon-modified resin containing 2-60% by weight of silicon, a resin containing 3-60% by weight of polysiloxane and a resin containing 5-40% by weight of colloidal silica can be used.

[0052] As a resin suitable to be used for a coating composition for forming an adhesive layer, it is preferable to use the resins usable for an adhesive layer as described above, by alone or in a mixture with any other one of such resins. Such a coating composition is then preferable to be prepared either in solution of an organic solvent or in aqueous emulsion and the content of the resin as a solid element is preferably selected from 1 to 50% by weight. When a coating composition wherein the concentration of solid content of such resin is 1% or less, the adhesive layer is formed too thin and the binding of the photocatalyst layer will be difficult to make. Whereas, when a coating composition wherein the concentration of the solid content of such resin is 50% or more, the adhesive layer will be formed too thick and it will be difficult to properly make a coating film and handle such a coating composition because it will get too much viscous.

[0053] When forming a photocatalyst layer on an adhesive layer, a suspension wherein a photocatalyst is dispersed in a sol of either a metal oxide or a metal hydroxide can be applied by coating according to a method which is the same as the one for forming an adhesive layer. Alternatively, a photocatalyst can be dispersed in a solution of a precursor of either a metal oxide sol or a metal hydroxide sol and is then prepared to a form of either sol or gel through a process of hydrolysis or neutralizing decomposition at the coating process. When the sol prepared as described above is used, a deflocculant, such as an acid and an alkali, may be added for improving stability of the sol. Also, it is possible to further improve the adhesive property and easiness in handling by adding a surfactant, silane coupler or the like into the sol 5% by weight or less based on the weight of a photocatalyst. Drying temperature at the time that a photocatalyst layer is formed is preferably from 50 to 200 DEG C though it differs depending upon the difference in substrates and resin materials used for the adhesive layer.

[0054] Though a thicker photocatalyst layer provides higher photocatalytic activity, there is no big difference in the activity if the thickness exceeds 5 μm . The photocatalyst layer of which thickness is 5 μm or less is preferable because it provides high photocatalytic activity and light transmitting property that makes the adhesive layer less conspicuous. However, though light transmitting property is improved in case that a thickness of the photocatalyst layer is less than 0.1 μm , it is not expectable to obtain high photocatalytic activity since ultraviolet ray that can be utilized by a photocatalyst is also penetrated through the photocatalyst layer. Whole light transmittance in total of a photocatalyst layer and an adhesive layer at a wave length of 550 nm will be 70% or more, if a thickness of the photocatalyst layer is set to a range of from 0.1 μm to 5 μm and a photocatalyst of which particles having a diameter of 40 nm or less and either a metal oxide gel or a metal hydroxide gel of which specific surface area is 100 m^2/g or more are used. In case of a photocatalyst-carrying structure of which whole light transmittance at a wavelength of 550 nm is 70% or more, visible light penetrating through the structure can be used for illumination, whereas such structure will be useful from the ornamental view point as it does not spoil a design on a substrate if the substrate of such structure is opaque.

[0055] The substrate can be formed in any complex shapes, such as film-like, plate-shaped, tubular, fiber-like and reticular, and the adhesive layer and the photocatalyst layer can be provided to any of the such substrate to thereby form a desired photocatalyst-carrying structure. As to the size of the substrate, it can carry both the adhesive layer and the photocatalyst layer if it has a size of 10 μm or more. Even an organic polymer which is not allowable to be heated at the time of coating and a metal which is easily oxidized and corrosive by heating or with water are used for the materials for the substrate, it is possible to prepare a structure where to an adhesive layer and a photocatalyst layer are provided, which may show both high photocatalytic activity and high durability. In order to improve the close adherence between a substrate and an adhesive layer, a substrate of which surface is subjected to discharging process, primer process and the like can be used as well.

[0056] As indicated in the examples described below in this specification, the photocatalyst-carrying structure according to the present invention is useful for paints for architectural use, wall papers, window glass, blinds, curtains, carpets, illumination appliances, lightings, black lights, paints for a ship bottom and fishing nets, fillers for water treatment, vinylchloride films for agricultural use, sheets for preventing growth of weeds, packaging materials, etc. In addition, the photocatalyst-carrying structure can be made to a structure which is usable under a high temperature and highly humid condition.

[0057] According to the present invention, it is possible to provide a structure carrying an adhesive layer and a photocatalyst layer having high durable property being expressed as an evaluating point of 6 or more in an adhesive property test according to a method called cross-cut Scotch tape test provided in JIS K5400 even after exposing it to black light having an ultraviolet radiation intensity of 3 mW/cm^2 for 500 hours at 40 DEG C and 90% R. H. Additionally, in an accelerated weathering test by using Sunshine weather meter, a photocatalyst-carrying structure able to show such a excellent weathering resistance being expressed as an evaluating point of 6 or more in an adhesive property test for 500 hours according to said cross-cut Scotch tape test provided in JIS K5400 has been obtained. Furthermore, a structure which shows high resistance to boiling water such that the adhesive property of the structure evaluated by cross-cut Scotch tape test provided in JIS K5400 after dipping in boiling water having an electric conductivity of 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ at 20 DEG C for 15 min. is expressed as an evaluating point of 6 or more. Since high photocatalytic activity is observed in any samples of the structures, it is understood that the structure according to the present invention has satisfactory properties with regard to various uses as described above.

[0058] When a substrate is made of glass, the glass can be formed in any complex shapes, such as plate-shaped, tubular, ballshaped and fiber-like, and is provided with said adhesive layer and said photocatalyst layer. As to the size, such glass can carry firmly if it is 10 μm or more in size.

Moreover, depending upon its usages for, such as window glass, show cases and glasses, it is also possible to apply such layers to the processed glass to thereby make a photocatalyst-carrying glass according to the present invention.

[0059] The photocatalyst-carrying glass according to the present invention can be used for various items which require antimicrobial, deodorant and antisoiling effect, such as cameras and lens for glasses, as well as window glass, cover glass for instruments, illumination appliances, lightings, black light blue fluorescent lamps and fillers for water treatment

[0060] A plastic molding carrying a photocatalyst according to the present invention can be used for various uses which require antimicrobial, deodorant and antisoiling effect, such as cameras and lens for glasses, as well as wall papers, board for interior decoration, furnishings, electric appliances, and parts for carriages.

[0061] Regarding the shape of the plastic molding described above, any complex shapes, such as film-like, plate-shaped, tubular, ball-shaped and fiber-like, can be used for manufacturing a structure made of plastic molding provided with said adhesive layer and said photocatalyst layer. As to the size, such plastic moldings can carry such layers firmly if its size is 10 μm or more. Furthermore, depending upon the usages, such as for construction materials, electric appliances for home use and glasses, it is also possible to apply such layers to the plastic molding to thereby manufacture a photocatalyst-carrying plastic molding according to the present invention, and therefore, it is understood that the structure of the present invention has substantially a wide application range for use.

[0062] Many kinds of cloth can be used for the substrate of the present invention; textiles, knit cloth, and nonwoven fabrics comprising single or mixed fibers consisting of natural fibers, such as wool, silk, cotton and hemp yarn, regenerated fibers, such as rayon and acetate, synthetic fibers, such as nylon, acryl, polyamide, polyester, polyacrylnitrile and polyvinyl chloride, and heat-resistant fibers, such as aramid fibers, are given as the examples. Also, as the structure of the present invention, a cloth applied with a water repelent, such as silicon-containing water repelent, fluorine-containing water repelent including perfluoroalkylacrylate, zirconium salt-containing water repelent and ethylene urea-containing water repelent, a cloth treated with both water repelent and a cross-linking agent, such as ethylene imine, epoxy and melamine compounds, for improving durability, if appropriate, an imitation leather consisting of fibril-formed complex fiber of polyamide and polyester, and a synthetic leather wherein a polyurethane resin layer is formed on a substrate, such as textile, nonwoven fabric and knit cloth, via a binder made of polyurethane. Also, by applying such a water repelent and the like to clothes being processed to umbrellas, tents, bags, etc., the photocatalyst-carrying clothes according to the present invention can be obtained.

[0063] The photocatalyst-carrying cloth specified in the present invention is applicable for various uses which require antimicrobial, deodorant and soiling resistant effect, for example, interior decoration, such as curtains and wall papers, tents, umbrellas, daily necessities like table cloth, food package materials and the like, and agricultural use, such as sheets for seedling beds.

[0064] For the photocatalyst-carrying metal according to the present invention, an alloy, such as stainless steel, brass, aluminium alloy and titan alloy, can be used as a substrate as well as single-element metals, such as aluminium, iron and copper. Additionally, in case that it is allowable from the configuration and quality point of view of a metal to use, it is also possible to carry both an adhesive layer and a photocatalyst layer according to the present invention onto the substrate, such as a metal sheet and plate painted with normal colorings, and a colored steel plate or aluminium plate. In this case, it is further preferable that, if the light transmittance of both adhesive layer and photocatalyst layer is sufficiently high and transparent, such layers do not give bad influence to the color on the underlying substrate.

[0065] As to the configuration of the metal, there is no difficulty to make the configuration of the metal into any complex shape, such as plate-shaped, tubular, ball-shaped, fiber-like and sheet-shaped, to carry such adhesive layer and photocatalyst layer thereon. And, the metal can carry such layers firmly if the size thereof is 10 μm or larger. Furthermore, depending upon the usages, for example, for window flames, show cases and flames for glasses, all of which have been processed, the photocatalyst-carrying metal according to the present invention can be manufactured by applying such layers to the metals having been processed.

[0066] The photocatalyst-carrying metal according to the present invention can be used for various uses which require antimicrobial, deodorant and soiling resistant effect, for example, strainers, filters and the like as well as window flames, furnishings, accessories and decoration, panels for interior and exterior decoration, fillers for water treatment, etc.

[0067] As to the configuration of timbers and woody materials where to the adhesive layer and the photocatalyst layer according to the present invention are provided, any complex configuration, such as plate-like, tubular, ball-shaped and sheet-like, can be employed. Such timbers or woody materials can sufficiently carry such layers thereon if their size are 10 μm or larger, and it is allowable to manufacture a photocatalyst-carrying timber or woody material according to the present invention by applying such layers onto the such timber and woody material, such as walls, ceiling boards, columns, furnishings and woodworks, which have been processed beforehand.

[0068] The timber and woody material carrying a photocatalyst according to the present invention can be applied for various uses which require antimicrobial, deodorant and soiling resistant effect, for example, for construction materials, furnishings, woodworks, and materials for interior decoration.

[0069] By taking advantageous properties, such as soiling resistant, antimicrobial and deodorant function, a plastic film provided with the photocatalyst-carrying structure according to the present invention can be made as films of which face, where to a photocatalyst is not carried, is applied with an adhesive, and such films can be applied to the inner face of window glass of a structure, such as cars and various transportation means, buildings, freezing and cooling show cases and greenhouses, thereby with such glass allowing to provide highly-transmissible glass which expedites decomposition of trace harmful substance existing in the inner space and has soiling resistant effect on a glass surface and preventive effect to glass spattering at its destruction. When the photocatalyst-carrying structure according to the present invention is prepared by using a thin plastic film as a substrate, it can be used as a wrap film for food package use. As a resin applicable for such plastic films, a resin, such as polyethylene-terephthalate resin, polycarbonate resin, polyacrylate ester resin, polymethylmethacrylate resin, polyethylene resin, polypropylene resin, polyamide resin, polyimide resin, polystyrene resin, poly(vinyl chloride) resin, poly(vinylidene fluoride) resin, ethylene fluoride-propylene copolymer resin and ethylene fluoride-ethylene copolymer resin, which can be molded into a highly transmissive synthetic resin film or sheet of which linear light transmittance at a wavelength of 550 nm is 50% or more can be used. Furthermore, since the photocatalyst-carrying structure according to the present invention is transparent, it does not give bad influence on design and patterns printed on the surface of the underlying wall papers and decoration sheets so that the photocatalyst layer can be applied advantageously onto the surface of an opaque material, such as wall papers and decoration sheets, provided with an adhesive layer and a detachable film layer on its background.

[0070] In these synthetic resin films or sheets described above, it is possible to improve the adhesive property of the adhesive layer in the photocatalyst-carrying structure by treating the surface of such films and the sheets, of which surface where to an adhesive layer is applied, are physically subjected to trace amount oxidization by corona discharge treatment and UV-ozone treatment and the ones of which contact with an adhesive layer are improved by slight application of a surface treating agent, such as silicon-containing compounds, can be used advantageously. In addition, as shown in the examples for the embodiment of the present invention, it is also possible to fix a thin film on the surface or the background of such materials for providing reflecting and shading function against thermic rays and ultraviolet ray, thereby thermic rays reflecting films and ultraviolet ray interrupting films concurrently having soiling resistant, antimicrobial and deodorant function become obtainable. It is understood that the photocatalyst-carrying structure according to the present invention has both excellently high durability and photocatalytic activity, and therefore, it could be exceedingly useful and valuable product.

[0071] As a method to provide the thermic rays reflecting function described above, various methods, such as a method to form a film onto a film surface with an electroconductive metal, such as Al, Ag, Cu, Cr, Ni, Ti, stainless and aluminium alloy, or an electroconductive metal oxide, such as indium oxide, tin oxide and tin oxide-indium oxide compound, according to a physical means, such as sputtering and vacuum evaporation, a method to form a film onto a film surface by means of applying and then drying an electroconductive metal oxide solution or sol onto the film surface or employing either plating method or CVD method and a method to admix a material having thermic rays reflecting property and/or thermic rays interrupting property into the substrate, can be employed. Yet, as a method to provide ultraviolet ray interrupting function, various methods, such as a method to form a film onto a film surface by applying an ultraviolet ray absorbent, such as hindered amine-containing compounds and titanium oxide, and an ultraviolet ray reflecting agent and a method to admix an ultraviolet ray absorbent into a film substrate beforehand, are allowed to employ and is selectable depending upon its use purpose and chemical structures. When titanium dioxide is used as ultraviolet ray blocker or ultraviolet ray reflecting agent, it is preferable to use the one which has lost its photocatalytic activity due to slight coating of the surface of titanium dioxide with soluble glass or the like, because surrounding organic materials are decomposed due to photocatalytic action if titanium dioxide is existing alone, as explained in detail in the present invention.

[0072] Materials having thermic rays reflecting function and ultraviolet ray blocking function can be incorporated into a sticker layer which is formed on the background of a film to provide such functions. For example, a material like ultraviolet blocking clear coating agent described in "Convertec", March 1996, page 95, is solvent-dispersible type and is applicable for the above purpose. Stickers, such as acryl-type and silicon-containing compounds are normally used, however, it is also feasible to add various types of ultraviolet ray blocking agents and thermic rays blocking agents. Considering spoil caused with the remaining sticker at the time of renewal the photocatalyst carrying film, it is advisable to avoid the use of a sticker having strong binding property. As a method to provide a sticker and a detachable film onto a photocatalyst-carrying film, a method to firstly coat a sticker in solution to the reverse side of the film by means of gravure printing and then dry and roll the coated-film together with detachable polypropylene film while laminating it therewith is simple and may be preferably employed.

Brief Description of Drawings

Fig. 1 is a chart for the cross section of the photocatalyst-carrying structure according to the present invention.

Best Mode for Carrying Out the Invention

[0074] The present invention is definitely explained with referring the examples described below, however, the present invention should not be limited to the scope described in such examples.

&lang&Evaluation Method&rang&

1) Evaluation of Photocatalytic Activity

[0075] A sample carrying a photocatalyst with a dimension of 70 mm x 70 mm is placed in a 4-liters Pyrex glass container. A mixed gas consisting of air and acetaldehyde was introduced in this container and the concentration of the acetaldehyde was set to 500 ppm. The sample was exposed to black light (Type: FL 15BL-B; Manufactured by Matsushita Electric Industry Co., Ltd.) with an ultraviolet ray intensity of 2 mW/cm for 2 hours. Then, a concentration of acetaldehyde gas in the container was determined by using gas chromatography, and photocatalytic activity was determined based on the decreased amount of the concentration. Criterion for the evaluation was provided as follows.
Columns=2

Head Col 1: Acetaldehyde Gas Concentration after 2 Hours

Head Col 2: Evaluated Rank

< 50 ppmA

50 - 200 ppmB

200 - 300 ppmC

300 - 450 ppmD

450 ppm

2) Evaluation of Adhesive Property

[0076] Evaluation of adhesive property was carried out according to cross-cut Scotch tape test which is provided in JIS K 5400. A distance between cross-cut lines set to 2 mm, and the number of squares is fixed to 25.

[0077] Evaluated point was accorded to a criterion described in JIS K 5400.

3) Dipping Test into Boiling Water

[0078] Tap water with an electric conductivity ranging from 170 to 230 $\mu\text{S/cm}$ was placed into a 1000 ml Pyrex glass beaker together with small amount of zeolite, the sample cut into a size of 70 mm x 70 mm was hanged into boiling water by using a normal clip to let the whole sample sink into water after heating and boiling water. After 15 min. dipping in boiling water, the sample was allowed to cooling and drying at a room temperature for 4 hours, then the adhesive property test described in the paragraph 2) was conducted to obtain evaluated-points according to the criterion described in JIS K 5400.

4) Whole Light Transmittance

[0079] Whole light transmittance at a wavelength of 550 nm of the sample carrying an adhesive layer and a photocatalyst layer was measured by using an automatically-recording spectrophotometer (Type: U-4000, Manufactured by Hitachi Seisakusho) with referring a substrate which has not yet carried an adhesive layer and a photocatalyst layer.

5) Evaluation of Durability

[0080] The carrying sample was allowed to radiation of black light with an ultraviolet ray intensity of 3 mW/cm for 500 hours in a chamber maintained at 40 DEG C and 90% R. H., then the adhesive property test described in the paragraph 2) was conducted to obtain evaluated-points according to the criterion described in JIS K 5400.

6) Accelerated Weathering Test by Using Sunshine Carbon Arc Weather Meter

[0081] Accelerated weathering test by using sunshine carbon arc weather meter provided in JIS K 5400 was conducted by using the same meter (Type: WEL-SUN-HCH; Manufactured by Suga Shikenki Co., Ltd.) at a condition, namely, test duration of 500 hours, black panel temperature of 63 DEG C, 120 min. cycle and 18 min. rainfall. 3 pieces of the samples were allowed to the accelerated weathering test, then the samples were visually evaluated in terms of swelling, cracking, peeling off, whitening and surface change in comparison with the original test pieces which are before subjecting it to the accelerated weathering test according to the following criterion.
Columns=2

Head Col 1: Evaluated-rank

Head Col 2: Criterion for Evaluation

AAI of 3 samples showed no change.

B1 or 2 samples showed slight change.

CAI of 3 samples showed slight change, or 1 or 2 samples showed apparently great change.

[0082] After conducting this test, the adhesive property test as described in the paragraph 2) was then conducted to obtain evaluated-points according to a criterion described in JIS K 5400.

7) Test Method for Antimicrobial Property

[0083] The sample cut into a piece with a dimension of 5 x 5 cm is disinfected with 80% ethanol and then dried at 150 DEG C and 0.2 ml of a bacterial suspension of colon bacillus, which was cultivated and diluted beforehand, to a concentration of 10/ml was fed dropwise to the surface of the sample and placed in an incubator. For each radiation condition, 4 samples were provided for the test, respectively, namely, 4 samples for black light radiation (15W x 2 lamps, distance between a light source and the sample is 10 cm), 4 samples for fluorescent lamp radiation (15W x 2 lamps, distance between a light source and the sample is 10 cm), and an other 4 samples for no light radiation were provided. After predetermined time lapsed (after 1, 2, 3 and 4 hours), the samples were taken out and the bacterial solution attached to the samples was wiped off by using disinfected gauze rinsed in sterilized physiological saline solution. The sterilized gauze used was put into 10 ml sterilized physiological saline

and thoroughly stirred. The supernatant of the bacterial solution obtained was inoculated to an agar medium prepared in a petri dish having a diameter of 95 mm which is sterilized by using an autoclave. Then, number of the colonies of colon bacillus cultivated at 36 DEG C for 24 hours was counted. Another sample obtained according to the same prodedure from dropping of the bacterial solution through placing into an incubator was treated according to the same method as described above, and the number of colonies of colon bacillus was counted. Based on the counted-number, the survival rate of the bacteria after each predetermined time was calculated for each group exposed to no light, black light and flourescent lamp, respectively. The evaluation criterion accorded to the following.

Head Col 1: Survival Rate (%) of Clon Bacillus after 4 Hours

Head Col 2: Evaluated-rank

< 20 %A

20 - 40%B

40 - 60%C

60 - 80%D

80% 8) Evaluation of Soiling Resistant Property (Decomposition Activity of Fat and Oil)

[0084] As an index to evaluate soiling resistant function of the sample, a decomposed amount of common salad oil mainly composed of linoleic acid on a photocatalyst-carrying structure was quatitatively determined in order to know how fast can fat and oil attached on the surface be decomposed. To the surface of a photocatalyst-carrying structure cut into pieces with a dimension of 5 x 5 cm, salad oil was applied slightly at a dose of 0.1-0.15 mg/cm by using a paper. The quantity applied was calculated from the difference of the weight of the structure before and after an application of oil that were measured by using an acurate balance. As an index of soiling resistant property, decomposed amounts of salad oil after predetermined time were determined by adjusting the distance between the sample and black light to take a point where an ultraviolet ray intensity on a surface of the sample becomes 3 mW/ cm and calculating the relationship between lapsing time and weight decrease amount after lighting black light.

Columns=2

Head Col 1: Remaining rate (%) of Salad Oil after 24 Hours Light Irradiation

Head Col 2: Evaluated-rank

< 10%A

30 - 10%B

50 - 30%C

80 - 50%D

80%

&lang&Examples&rang&

[0085] As a material for a substrate the following were used.

(TA) Primer-treated polyester film

(TB) Vinyl chloride film

(TC) Soda lime glass plate

(TD) Metal aluminium plate

(TE) High-density polyethylene mesh

(Thickness of fiber: 0.2 mm, Mesh size: 0.6 mm)

(TF) Polypropylene tube

(Inner diameter: 30 mm, Outer diameter: 36 mm)

[0086] As polysiloxane contained in an adhesive layer, the followings were used.

(PS-1) Silicon tetramethoxide monomer (Manufactured by Shinetsu Chemical Industry Co., Ltd.)

(PS-2) Polymethoxy siloxane (Manufactured by Colcoat Co., Ltd., Trade Name: Methyl silicate 51)

(PS-3) Polyethoxy siloxane (Manufactured by Colcoat Co., Ltd., Trade Name: Ethyl silicate 40)

[0087] As colloidal silica contained in an adhesive layer, the followings were used.

(KS-1) Trade Name: Cataloid SI-350 (Manufactured by Shokubai Kagaku Co., Ltd., Particle diameter:

7-9 nm)

(KS-2) Trade Name: Snowtex ST-XS (Manufactured by Nissan Chemical Industries Co., Ltd., Particle diameter: 4-6 nm)

[0088] As a resin solution where to polysiloxane or colloidal silica is introduced, the followings were used.

- (J-1) 3% by weight of silicon containing acryl-silicon resin solution in xylene
- (J-2) 10% by weight of silicon containing acryl-silicon resin solution in xylene
- (J-3) 20% by weight of silicon containing acryl-silicon resin emulsion in water
- (J-4) 50% by weight of silicon containing acryl-silicon resin emulsion in water
- (J-5) 10% by weight of silicon containing polyester-silicon resin solution in xylene
- (J-6) Acryl resin solution in xylene
- (J-7) Polyester resin solution in xylene
- (J-8) 3% by weight of silicon containing epoxy-silicon resin solution in methylethylketone

[0089] Either polysiloxane or colloidal silica was mixed with a resin solution, and the mixture obtained was diluted to a certain concentration to thereby prepare a solution to be used for forming an adhesive layer. The adhesive layer was formed by employing dipping method when a thickness of the layer is 2 μ m or less and the configuration thereof is other than plate-like, whereas it is formed by using baker applicator when the thickness is 2 μ m or more and the configuration thereof is plate-like. In particular, the adhesive layer is formed according to dipping method when the configuration of the substrate is tubular or reticular. Drying process for the adhesive layer was taken place at 80 DEG C when the material of the substrate is (TE) or (TF), and at 60 DEG C when the material is (TB), and at 120 DEG C in all other cases.

[0090] For the photocatalyst, the following materials were used.

- (C-1) Fine powder of titanium dioxide (Manufactured by Nihon Aerozil Co., Ltd., Trade Name: P-25, diameter of crystallite size: 27 nm)
- (C-2) Titanium dioxide sol (sol acidified with nitric acid, diameter of crystallite size: 10 nm)
- (C-3) Titanium dioxide sol (weak alkaline sol of pH 9.0, diameter of crystallite size: 20 nm)

[0091] A metal oxide sol or a metal hydroxide sol carried together with a photocatalyst was obtained by drying any of the following materials in sol.

- (Z-1) Silica sol: Manufactured by Shokubai Kasei Co., Ltd.. Trade Name: Cataloid SI-30, specific surface area after drying at 150 DEG C: 180 m/g
- (Z-2) Alumina sol: Manufactured by Nissan Chemical Industries Co., Ltd., Trade Name: Alumina Sol-200, specific surface area after drying at 150 DEG C : 400 m/g
- (Z-3) Zirconia sol: This is obtainable by allowing zirconium tetrabutoxide (TBZR; Manufactured by Nippon Soda Co., Ltd.) to hydrolyzation in ethanol, drying at 150 DEG C, then heating at 300-500 DEG C, and further allowing to deflocculation with a diluted aqueous solution of nitric acid. Specific surface area of further dried product at 150 DEG C of the deflocculated-sol is in a range of from 50 to 80 m/g.
- (Z-4) Niobium oxide sol: This is obtainable by allowing aqueous solution of niobium oxalate manufactured by CBMM Co., Ltd. to neutralization with 10% aqueous ammonia, drying at 150 DEG C, and then allowing to deflocculation with a diluted aqueous solution of nitric acid. Specific surface area of further dried product at 150 DEG C of the deflocculated-sol is 60 m/g.
- (Z-5) 20% by weight of silicon containing acryl-silicon resin emulsion in water
- (Z-6) Si lane coupler, tri(beta -methoxyethoxy)vinyl silane (Trade Name: A-1 72), manufactured by Nippon Uniker Co., Ltd.

[0092] A solution used for forming a photocatalyst layer was prepared by dispersing titanium dioxide into the solution obtained as described above and adding a predetermined amount of a surfactant. The photocatalyst layer was formed by dipping method when the thickness of the layer is 2 μ m or less and/or the configuration of a substrate is the one other than plate-like, whereas the photocatalyst layer was formed by using bar coater when the substrate is plate and its thickness is 2 μ m or more. Drying process for the photocatalyst layer was taken place at the same temperature as for drying the adhesive layer.

[0093] Hereunder, compositions disclosed in the examples for the embodiment of the present invention

and reference examples, wherein type, quantity and/or thickness of materials, and/or method for forming films are different, and performances of the photocatalyst-carrying structure are described in Tables 1 through 4.

[0094] In the examples 1 through 18 and the reference examples 1 through 4, titanium dioxide (P-25) manufactured by Nihon Aerozil Co., Ltd., which is represented at (C-1), was used as a photocatalyst. The result is shown in Table 1.

[0095] In reference example 1, a structure carrying a photocatalyst layer without providing an adhesive layer is given. In this case, the photocatalyst layer has no sticking property and is easily defoliated. Furthermore, after durability test, the surface of polyester film deteriorated due to a photocatalytic effect, and holes and cracks were observed on the film.

[0096] In examples 1 and 2, a structure wherein either acryl-silicon resin or polyester-silicon resin is used as an adhesive layer is given. In this case, the adhesive property of a photocatalyst layer and durability of the structure was found to be excellent.

[0097] In examples 3 through 12, a structure wherein a resin containing polysiloxane is used as the adhesive layer is given. In this case, adhesive property and durability was improved. As well as the resin containing polysiloxane, acryl-silicon resin (see examples 3, 4 and 5) and polyester-silicon resin (see example 9) had also acquired good durability. Further, the resin containing polysiloxane was found to be replaceable with either acryl resin (see example 7) or polyester resin (example 12), both of which provided excellent property to the structure.

[0098] Contrary, as shown in reference example 2, even though using acryl-silicon resin containing polysiloxane for the adhesive layer, a photocatalyst layer lost its adhesive property and was defoliated from the adhesive layer when the content of polysiloxane in the adhesive layer is increased up to 70% by weight.

[0099] In examples 13 through 18, a structure wherein a resin containing colloidal silica was used as the adhesive layer is given. In these cases, all of photocatalytic activity, adhesive property and durability were found to be excellent. In particular, when acryl-silicon resin and colloidal silica in fine particle size (KS-2) were used (examples 15 and 16), the resulting adhesive layer was found to be very good.

[0100] Contrary, when increasing the content of colloidal silica in the adhesive layer up to 50% by weight, both adhesive property and durability were become worse radically.

[0101] In examples 1 through 18, titanium dioxide (P-25) manufactured by Nihon Aerozil Co., Ltd. represented by (C-1) was used as a photocatalyst, and silica sol was used in most cases as a metal oxide sol or a metal hydroxide sol to be compounded to the photocatalyst layer, and the structures in all examples are provided with excellent properties. In examples 8 and 9, the structures wherein both layers are carried on a substrate made of polyethylene mesh or polypropylene tube were disclosed, and it is demonstrated that these structures show excellent photocatalytic activity, adhesive property and durability. It is also found that such excellent property was still noticeable even decreasing the content of silica sol in the photocatalyst layer down to 30% by weight (see example 6), however, both adhesive property and durability radically deteriorated when reducing the content down to 20% by weight (see example 4).

[0102] In example 11, a structure wherein alumina sol was used instead of silica sol is given, and this structure is also found as excellent in the property as well as using silica sol.

[0103] In example 17, a structure wherein a thickness of an adhesive layer and a photocatalyst layer was set to 0.5 μm and 0.1 μm , respectively. In this case, both adhesive property and durability were excellent, and photocatalytic activity was found to be very high even the thickness of the photocatalyst layer was very thin.

[0104] Data obtained in examples 19 through 23 are shown in Table 2.

Example 19 Use of Titania Sol

[0105] A coating material to be used for forming a photocatalyst layer was prepared by adding and dispersing titania sol containing 12% by weight of titanium dioxide and acidified with nitric acid, which is a substitute of fine granule titanium dioxide (P-25) manufactured by Nihon Aerozil Co., Ltd., into silica gel (Trade name: Cataloid SI-30. Manufactured by Shokubai Kasei Co., Ltd.) being adjusted to pH 1.5 and then further adding a surfactant. Whereas, a solution to be used for an adhesive layer was prepared by adding polymethoxy siloxane (PS-2) into a resin solution used in the example 10 at a rate such that the content of silicon oxide in a dried adhesive layer becomes 35% by weight.

[0106] The solution for forming an adhesive layer was applied by using a baker applicator onto a soda lime glass substrate with a thickness of 1 mm and a dimension of 7 cm x 7 cm, and the coating material for forming a photocatalyst layer was also applied by using bar coater onto the same substrate. Drying temperature was set to the same employed in the examples described above.

[0107] The photocatalyst-carrying structure obtained was found to have very high whole light transmittance.

Example 20 Use of Silica-alumina Sol

[0108] A photocatalyst-carrying structure was prepared by using the same materials and according to the same method as described in the example 19 except replacing silica sol used in the example 19 with a mixed sol solution consisting of alumina sol manufactured by Nissan Chemical Industries Co., Ltd. and silica sol.

[0109] The photocatalyst-carrying structure obtained was found to have high adhesive property and photocatalytic activity.

Example 21 Coating according to Gravure Printing Method

[0110] By using gravure printing system, the solution for forming an adhesive layer and the solution for forming a photocatalyst layer were applied onto a polyester film (Trade name: Cosmoshine A4100) manufactured by Toyobo Co., Ltd. at a speed of 10 m/min, and at dry zone temperature of 130 DEG C such that the thickness of each layers become 3 μ m, respectively. For the printing, a microgravure coater with a width of 70 cm manufactured by Yasui Seiki Co., Ltd. was used.

[0111] The photocatalyst-carrying structure obtained was found to have very high whole light transmittance of 95%.

Example 22 Coating according to Spraying Method

[0112] The solution for forming an adhesive layer and the solution for forming a photocatalyst layer used in the example 9 were sprayed onto a substrate made of soda lime glass by using a spray gun (Type: WIDER 88, Manufactured by Iwata Tosoki Kogyo K.K.). Both solutions for forming adhesive layer and for photocatalyst layer were dried at 120 DEG C for 30 minutes.

[0113] The photocatalyst-carrying structure obtained was found to have good adhesive property and photocatalytic activity.

Example 23 Use of Epoxy-silicon Resin

[0114] A photocatalyst-carrying structure was prepared by using the same materials and employing the same method as described in the example 12 except replacing the polyester resin solution in xylene with methy ethyl ketone solution of epoxy resin containing 3% by weight of silicon.

[0115] The photocatalyst-carrying structure obtained was found to have good adhesive property and photocatalytic activity.

[0116] The compositions and the results of performance tests on the photocatalyst-carrying structures are presented in Table 3.

Examples 24 - 25

[0117] In examples 24 and 25, a structure, wherein acryl-silicon resin is used for forming an adhesive layer, and a mixture prepared and composed with 50% by weight of fine granule titanium dioxide P-25 (C-1), 25% by weight of silica sol represented at (Z-1) and 25% by weight of alumina sol represented at (Z-2) are used for forming a photocatalyst layer, is disclosed. The structures disclosed in these examples were found to have good adhesive property as well as good durability and resistant property under accelerated weathering condition.

Examples 26 - 31

[0118] In examples 26 through 31, a structure, wherein a resin containing polysiloxane was used for forming an adhesive layer, and for forming a photocatalyst layer, fine granule titanium dioxide (C-1) was used in examples 26 through 28 while titania sol (C-2) was used in examples 29 through 31, and the type and the quantity of a sol for forming a compoundable gel were changed, is disclosed. The structures prepared in these examples were found to have good photocatalytic activity as well as good adhesive property, durability and resistant property against accelerated weathering tests following to receiving boiling water test. The resins introduced with polysiloxane, such as acryl-silicon resin (examples 26, 27 and 28) and epoxy-silicon resin (examples 29 and 30), were found to have good adhesive property, durability and resistance against accelerated weathering. Also, acryl resin introduced with polysiloxane (example 31) was found to have good properties.

Examples 32 - 35

[0119] In examples 32 and 33, a structure, wherein either polyethylen mesh or polypropylene tube was used as the substrate was presented, however, the photocatalyst-carrying structure having good photocatalytic activity, adhesive property and durability was not obtained.

[0120] In examples 32 through 35, structures, wherein a resin containing colloidal silica was used for forming an adhesive layer, are disclosed, and photocatalytic activity, adhesive property, durability and resistance against accelerated weathering of such structures were found to be excellent. In particular, when the structure is prepared with colloidal silica in fine particles (KS-2) and the colloidal silica is introduced into acryl-silicon resin emulsion (see examples 34 and 35), this type of structure was found to have very good properties.

[0121] In example 29, a structure, wherein a photocatalyst layer was formed with a coating material prepared by dispersing titania sol containing 12% by weight of titanium dioxide, silica gel (Trade name: Cataloid SI-30, manufactured by Shokubai Hasei Co., Ltd.) and alumina sol-200 manufactured by Nissan Chemical Industries Co., Ltd., adjusting the pH of the resulting mixture to 1.5 and adding a predetermined amount of a surfactant to the mixture, and the thickness of an adhesive layer and a photocatalyst layer was made to 0.5 μm and 0.3 μm by dipping method, respectively, is disclosed. The structure provided with the layers as described above was found to have good adhesive property and durability as well as high photocatalytic activity, nonetheless of the thin thickness of the photocatalyst layer.

[0122] A structure with excellent physical property was also obtained even if contents in total of silica gel and alumina sol in a photocatalyst were reduced down to 30% by weight (see example 30).

[0123] Photocatalytic activity was determined again on the samples, which were prepared in the examples 24 through 35 and were allowed to a durability test under black light at a high temperature and high humidity, dipping test in boiling water and accelerated weathering test by using Sunshine

carbon arc weather meter, according to the same method as described above, namely based on the decomposed amount of acetaldehyde by light. As a result, it is found that all samples showed equivalent decomposing activity to the initial decomposed-amount of acetaldehyde, and it is found that the samples have fully kept their initial photocatalytic activity.

[0124] The compositions and performance test results on the photocatalyst-carrying structures disclosed in the examples 36 through 53 are presented in Tables 4 and 5.

Id=Table 5 Columns=8

Head Col 1:

Head Col 2: Photocatalytic Activity

Head Col 3 to 4: Adhesive Property

Head Col 5: Adhesive Property

Head Col 6 to 7: Sunshine Weather Meter

Head Col 8: Whole Light Transmittance (%)

SubHead Col 1:

SubHead Col 2:

SubHead Col 3: Before Durability Test

SubHead Col 4: After Durability Test

SubHead Col 5: After Boiling Water Test

SubHead Col 6: State of Surface After Test

SubHead Col 7: Adhesive Property After Test

Example-36A10 pt.8 pt.10 pt.A8 pt.68

Example-37A10810A865

Example-38A10108A863

Example-39B10108A875

Example-40B101010A8-*5

Example-41B1088A671

Example-42C101010A882

Example-43C1088A687

Example-44B-

*3

-

*3

-

*3

A-

*3

-

*4

Example-45A10108A8-

*4

Example-46B10810A675

Example-47B1088A670

Example-48A1088A866

Example-49B1088A877

Example-50B10810A8-

*5

Example-51B10810A883

Example-52B-

*3

-

*3

-

*3

A-

*3

-

*4

Example-53C10810A6-

*4

Reference Example-5A220C054

Reference Example-6A422C252

Reference Example-7A422C248

Reference Example-8B442C451

* 3 : Since cross-cut Scotch tape test cannot be employed, the observation was made on the surface of the sticking tape side by using binocular. As a result, a photocatalyst layer has not been stuck.

* 4 : The determination of the light transmittance could not be made due to its abnormal configuration.

* 5 : The determination of the light transmittance could not be made because of an opaque carrier.

[0125] In reference example 5, a structure, wherein a photocatalyst layer is carried but no adhesive layer is carried thereon, is disclosed. In this case, the photocatalyst layer has no adhesive property and is easily defoliated from the substrate, and it is observed that the surface of polyester film after receiving a durability test was deteriorated due to photocatalytic action, and the presence of holes and cracks were observed on the film through a binocular.

[0126] In examples 36 and 37, a structure, wherein acryl-silicon resin was used for forming an adhesive layer and a complex prepared and composed with 40-50% by weight of fine granule titanium dioxide P-25 manufactured by Nihon Aerozil Co., Ltd., 40% by weight of silica sol represented at (Z-1) and 10-20% by weight of acryl-silicon resin emulsion was used for forming a photocatalyst layer, is disclosed. The structures disclosed in these examples were found to have good adhesive property after receiving boiling test as well as good durability and resistance against accelerated weathering.

[0127] In examples 38 through 42, a structure, wherein acryl-silicon resin containing polysiloxane was used for forming an adhesive layer and the same photocatalyst powder as the one used in the example 36 was used for forming a photocatalyst layer, and type and content of a sol for forming compoundable gel were changed, is disclosed. The structures prepared in these examples were found to have good photocatalytic activity as well as good adhesive property, durability and resistance against accelerated weathering after receiving boiling water test. In both cases that the resin whereinto polysiloxane was introduced was acryl-silicon resin containing 3% by weight of silicon (examples 38 and 39) or acryl-silicon resin containing 10% by weight of silicon (examples 40, 41 and 42), the adhesive property, durability and resistance against accelerated weathering of the structures were found to be excellent.

[0128] In examples 44 and 45, a structure, wherein an adhesive layer and a photocatalyst layer were carried on either polyethylene mesh or polypropylene tube, is disclosed, and the structures prepared in these examples were found to have good photocatalytic activity, adhesive property and durability.

[0129] Such good physical properties were also observed for the structures wherein the resin whereinto polysiloxane was introduced is any of epoxy-silicon resin (examples 43 and 46), polyester resin (example 44) and acryl resin (example 47).

[0130] However, as shown in reference example 6, a photocatalyst layer lost its adhesive property and was defoliated, when the content of polysiloxane in an adhesive layer became 70% by weight even though acryl-silicon resin containing polysiloxane was used for the adhesive layer.

[0131] In examples 48 through 53, a structure, wherein a resin containing colloidal silica was used for forming an adhesive layer, and the structures prepared in these examples were found to have good photocatalytic activity, adhesive property after receiving boiling water test, durability and resistance against accelerated weathering. In particular, the structures, wherein colloidal silica having fine particle diameter (KS-2) and acryl-silicon emulsion resin introduced with said colloidal silica were used (examples 50 through 53), were found to have excellent physical properties.

[0132] Whereas, the adhesive property and the durability of the structure, wherein the content of colloidal silica in the adhesive layer was increased to 50% by weight (reference example 7), was found to be radically deteriorated.

[0133] In examples 44 through 47, a structure, wherein an adhesive layer and a photocatalyst layer were provided by bar coat method, and a coating material for forming the photocatalyst layer was

prepared by dispersing titania sol acidified with nitric acid and containing 12% by weight of titanium dioxide, which was replaced from fine granule titanium dioxide (P-25) manufactured by Nihon Aerozil Co., Ltd., silica gel (Trade name: Cataloid SI-30) manufactured by Shokubai Kasei Co., Ltd. and either alumina sol-200 manufactured by Nissan Chemical Industries Co., Ltd. or zirconia sol manufactured by Nippon Soda Co., Ltd., adjusting the pH of the resulting mixture to 1.5, and adding a predetermined amount of a surfactant to the said mixture. The structures prepared in these examples were found to have good adhesive property and durability as well as high photocatalytic activity even though the thickness of the photocatalytic layer is relatively thin.

[0134] In example 47, a structure having good physical properties was obtained even decreasing the content in total of acryl-silicon resin emulsion and silane coupler in a photocatalyst layer down to 20% by weight, however, in reference example 8, adhesive property and durability were radically decreased when such content in total was reduced down to 5% by weight even adding acryl-silicon resin emulsion to the photocatalyst layer.

[0135] The samples obtained in the examples 36 through 53 and allowed to all of a durability test under irradiation of black light at a high temperature and high humidity, dipping test in boiling water, and accelerated weathering test using Sunshine carbon arc weather meter, were checked again for their photocatalytic activity according to the same method employed at the start of this test based on decomposed-amount of acetaldehyde by light, and it is found that all samples showed the same decomposed-amount of acetaldehyde as the ones obtained at the start of this test and have maintained yet the initial photocatalytic activity with a full capacity.

Example 54

[0136] According to the method employed in the example 42, a sample of a titanium dioxide photocatalyst-carrying strycture was prepared, and the antimicrobial activity of the sample was evaluated.

[0137] As a result, it was found that the survival rate of colon bacillus on the sample, which was left in a dark place, was 92%, 91% and 91% after 1, 2 and 3 hours, respectively, whereas such rate on the other sample, which was exposed to black light, was 52%, 22% and 11% after 1, 2 and 3 hours, respectively. The antimicrobial activity was noted even on the sample which was placed under a flourescent lamp, and the survival rate of colon bacillus was 76%, 54% and 22% afetr 1, 2 and 3 hours, respectively, and those ratios were higher than the ones of the samples left in a dark place.

[0138] As a silicon compound used for a coating material of a photocatalyst, the followings were used.

(S-1) 5% by weight ethanol solution of tetraethoxy silane (Super Reagent Grade, Manufactured by Wako Pure Chemical Co., Ltd.).

(S-2) 5% by weight ethanol solution of tetramethoxy silane (Manufactured by Shinetsu Chemical Industry Co., Ltd.

(S-3) 5% by weight ethanol solution of methyltriethoxy silane (Super Reagent Grade, Manufactured by Wako Pure Chemical Co., Ltd.).

(S-4) 5% by weight ethanol solution of tri(beta -methoxyethoxy)vinyl silane (Manufactured by Nihon Unikar Co., Ltd.. Trade name: A-172).

[0139] To a sol solution and a silicon compound solution represented at (Z -1) through (Z-3), either titanium dioxide powder or sol was dispersed as a photocatalyst together with either water or a mixed solvent of water and ethanol while adjusting the pH of the mixture to an appropriate value ranging from 1.5 to 9 depending upon the type of raw materials and additives, and was further added with a prefixed amount of a surfactant to thereby obtain a coating material for forming a photocatalyst layer. The content of the components contained in the said coating material and viscosity and sedimentation state of the particles just after the preparation of the coating material and after 90 days from the sealing are presented in Table 6.

Id=Table 6 Columns=11

Head Col 1:

Head Col 2 to 3: Photocatalyst

Head Col 4 to 5: Metal Dioxide

Head Col 6 to 7: Silicon Compound

Head Col 8 to 9: At Start

Head Col 10 to 11: After 90 days

SubHead Col 1:
SubHead Col 2: Type
SubHead Col 3: Content
*

SubHead Col 4: Type
SubHead Col 5: Content
*

SubHead Col 6: Type
SubHead Col 7: Content
*

SubHead Col 8: Viscosity
SubHead Col 9: Sedimentation
SubHead Col 10: Viscosity
SubHead Col 11: Sedimentation

SubHead Col 12: Example
SubHead Col 13:
SubHead Col 14: wt%
SubHead Col 15:
SubHead Col 16: wt%
SubHead Col 17:
SubHead Col 18: wt%
SubHead Col 19: cP
SubHead Col 20: %
SubHead Col 21: cP
SubHead Col 22: %
55C-120Z-120S-11311004390
56C-110Z-120S-1114"1685
57C-15Z-15S-10.23"495
58C-230Z-110S-1233"37100
59C-210Z-110S-30.17"9100
Z-20.3
60C-22Z-12S-30.011"1100
Z-20.05
61C-10.5Z-10.5S-20.021"195
62C-10.1Z-10.1S-20.0021"195
63C-13Z-16S-10.22"290
C-23Z-30.2
64C-35Z-17S-40.23"595
65C-31Z-12S-30.042"2100
66C-30.2Z-10.2S-10.011"1100

SubHead Col 23: Reference Example
9C-15Z-15-31001245
10C-230Z-110-33"43055
11C-210Z-110-7"2365
Z-20.3-
12C-35Z-17-3"950
13C-31Z-12-2"360

Note: Sedimentation of particles was indicated with a ratio of sedimentation volume relative to the whole volume of the coating solution.

*1: The content is indicated with percent by weight based on the weight of dried coating solution.

[0140] In examples 55 through 57, a photocatalyst-carrying structure, wherein titanium dioxide powder (P-25) was used as a photocatalyst, is respectively disclosed. By the addition of a small amount of a silicon compound, the stability after 90 days of the coating material of a photocatalyst was improved very much.

[0141] In examples 58 through 60, titania sol acidified with nitric acid was used as a photocatalyst, silica gel and alumina sol were jointly used as the compoundable metal oxide sol, and methyltriethoxy silane was used as a silicon compound in examples 59 and 60. By employing this method, remarkable improvement in the resistant property to boiling water, particularly resistance to boiling water in tap water, of the structure formed with a film thereon by applying such coating material, was achieved.

[0142] In examples 61 and 62, a photocatalyst-carrying structure, wherein tetramethoxy silane was used as a silicon compound, and it is noted that this structure showed an advantage that it can keep the stability of the coating material, even the amount of tetramethoxy silane to add was so small.

[0143] In example 63, a photocatalyst-carrying structure, wherein powder titanium dioxide (P-25) and titania sol were jointly used for the photocatalyst, and silica sol and zirconia sol were jointly used for a compoundable metal oxide sol, is provided, whereas a coating material having good stability and sedimental property was obtained by adding tetramethoxy silane in the solution.

[0144] In examples 64 through 66, a photocatalyst-carrying structure, wherein a coating material for forming a photocatalyst layer was prepared by changing the type of silicon compounds, and each coating material prepared in these examples were found to be stable at any prefixed amount to add.

[0145] On the contrary, in examples 9 through 13, since no silicon compound was added to a coating material, the viscosity of the coating material was drastically increased after 90 days, and sedimentation of particles was certainly resulted in, and therefore, it was difficult to control the condition for forming films when such coating material was used, and it was not feasible to obtain a photocatalyst-carrying structure having stable quality.

&lang&Examples 67 through 71&rang&

[0146] By using the coating materials prepared in the examples 55 through 59, photocatalyst-carrying structures were prepared by using the substrates recited in the following. Th materials used for the substrate were as follows.

- (SA) Primer-treated polyester film
- (SB) Soda lime-made galss plate
- (SC) Metal aluminium plate
- (SD) High-density polyethylene mesh (Thickness of fiber: 0.2 mm, mesh size: 0.6 mm)
- (SE) Polypropylene-made mesh (Inner diameter: 30 mm, Outer diameter: 36 mm)

[0147] The adhesive layer was formed by dipping method when the thickness thereof was 2 μ m or less or the configuration of the substrate was other than plate-shaped, or by a method using a baker applicator when the substrate was plate-shaped and the thickness thereof was formed to 2 μ m or more. Temperature used for drying the adhesive layer was 80 DEG C only when the material of the substrate was (SD) or (SE), and it was at 120 DEG C in all other cases. The photocatalyst layer was formed by dipping method when the thickness thereof was 2 μ m or less or the configuration of the substrate was other than plate-shaped, or by a method using a bar coator when the substrate was plate-shaped and the thickness thereof was formed to 2 μ m or more. Drying of the photocatalyst layer was performed at the same temperature as the one for drying the adhesive layer. Hereunder, physical properties of the photocatalyst-carrying structures prepared in the examples and the reference examples, wherein type and content of the materials described above, the thickness of a film coated, method to form films, etc. were each modified, are presented in Tables 7 and 8.

Id=Table 7 Columns=11

Head Col 1: Example
 Head Col 2: Carrier
 Head Col 3 to 5: Coating Solution for Adhesive Layer
 Head Col 6 to 9: Coating Solution for Photocatalyst Layer
 Head Col 10: Thickness of Adhesive Layer (μ m)
 Head Col 11: Thickness of Photocatalyst Layer (μ m)

SubHead Col 1>:
 SubHead Col 2>:
 SubHead Col 3>:

SubHead Col 4>:
 SubHead Col 5>:
 SubHead Col 6 to 7: TiO₂
 SubHead Col 8>Z-1:
 SubHead Col 9>Z-2:

SubHead Col 1:
 SubHead Col 2:
 SubHead Col 3: Type
 SubHead Col 4: Content
 *1

SubHead Col 5: Resin Sol.
 SubHead Col 6: Type
 SubHead Col 7: Content
 *2

SubHead Col 8: Content
 *2

SubHead Col 9: Content
 *2

Example-67SAPS-110J-1C-12020-33
 Example-68SAPS-15J-1C-120-13
 Example-69SCPS-120J-2C-155-42
 Example-70SDPS-220J-2C-23010-53
 Example-71SEPS-230J-2C-210100.342

* 1 : Concentration of solid component of the resin in the coating solution.

* 2 : Concentration of solid component in the coating solution.

Id=Table 8 Columns=8

Head Col 1: Example
 Head Col 2: Photocatalytic Activity
 Head Col 3 to 5: Adhesive Property
 Head Col 6 to 7: Sunshine Weather Meter
 Head Col 8: Whole light Transmittance (%)

SubHead Col 1:
 SubHead Col 2:
 SubHead Col 3: Before Durability Test
 SubHead Col 4: After Durability Test
 SubHead Col 5: After Boiling Water Test
 SubHead Col 6: Surface State aft. Test
 SubHead Col 7: Adh.Pro. after Test

Example-67A1010-
 * 6

A1063
 Example-68A1010-
 * 6

A1075
 Example-69B1010-
 * 6

A10-
 * 5

Example-70B1010-
 * 6

A-
 * 3

-
 * 4



(51) 国際特許分類6 B01J 35/02		A1	(11) 国際公開番号 WO97/00134
			(43) 国際公開日 1997年1月3日 (03.01.97)

(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01669 (22) 国際出願日 1996年6月18日 (18.06.96)		阿部真治 (ABE, Shinji) [JP/JP] 吉本哲夫 (YOSHIMOTO, Tetsuo) [JP/JP] 深山重道 (FUKAYAMA, Shigemichi) [JP/JP] 〒250-02 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 東海裕作 (TOKAI, Yusaku) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平7/175422 1995年6月19日 (19.06.95) JP 特願平7/349334 1995年12月20日 (20.12.95) JP 特願平7/349335 1995年12月20日 (20.12.95) JP 特願平7/349336 1995年12月20日 (20.12.95) JP 特願平7/349337 1995年12月20日 (20.12.95) JP 特願平7/349338 1995年12月20日 (20.12.95) JP 特願平7/353742 1995年12月28日 (28.12.95) JP 特願平8/34350 1996年1月29日 (29.01.96) JP 特願平8/52469 1996年2月15日 (15.02.96) JP 特願平8/63673 1996年2月26日 (26.02.96) JP 特願平8/150115 1996年5月21日 (21.05.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)		

(54) Title: PHOTOCATALYST-CARRYING STRUCTURE AND PHOTOCATALYST COATING MATERIAL

(54) 発明の名称 光触媒担持構造体および光触媒コーティング剤

1 ... carrier
2 ... adhesive layer
3 ... photocatalyst layer

(57) Abstract

A photocatalyst-carrying structure comprising a photocatalyst layer, a carrier and an adhesive layer present between the photocatalyst layer and the carrier, wherein the adhesive layer is made of a silicon-modified resin, a polysiloxane-containing resin or a colloidal silica-containing resin and the photocatalyst layer is made of a composite comprising a metal oxide or hydroxide gel and a photocatalyst; and a photocatalytic coating material for producing the above structure, comprising a silicon compound, at least one metal oxide or metal hydroxide sol, and at least one photocatalyst powder or sol.

(57) 要約

本発明は、光触媒を担持した構造体において、光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有し、接着層として、シリコン変性樹脂、ポリシロキサン含有樹脂、又は、コロイダルシリカ含有樹脂を使用し、光触媒層として、金属の酸化物ゲルもしくは金属の水酸化物ゲルと光触媒からなる複合体である光触媒担持構造体を提供する。更にシリコン化合物、金属の酸化物と金属水酸化物ゾルの少なくとも1種と、光触媒の粉末とゾルの少なくとも1種を含有する、光触媒担持構造体を製造するための光触媒コーティング剤を提供する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド			TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TI	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MW	モザンビーク	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CN	中国	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CU	キューバ	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	合衆国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
				NZ	ニュージーランド	VN	ヴィエトナム

明 細 書

光触媒担持構造体および光触媒コーティング剤

技術分野：

本発明は、防汚、浄水、脱臭、殺菌、排水処理、水分解、藻の成育抑制及び各種化学反応等に用いられる光触媒を担持した構造体に関する。

背景技術：

紫外線のエネルギーによって、水の分解、脱臭、殺菌、水の浄化、排水処理等の各種の化学反応を進行させる光触媒として、n型半導体の酸化チタンが知られている。光触媒を粉末状もしくは溶液に懸濁させた形で使用した方が一般的に触媒活性が高いと言われているものの、実用的には何らかの担体上に担持した形で使用せざるを得ない場合が多い。光である紫外線のエネルギーを有効に利用するためには、担体の形状は光の照射面積を広く取ることが可能な紙状やシート状にする方が有利であり、しかも光触媒により化学反応を起こさせたい反応物との接触面積を大きくするためには、その表面が多孔質構造である方が好ましい。

光触媒を担持する担体材質は種々提案されており、例えば、(A) ニトロセルロース、ガラス、ポリ塩化ビニル、プラスチック、ナイロン、メタクリル樹脂、ポリプロピレン等光透過性物質（特開昭62-66861）、(B) ポリプロピレン繊維、セラミック（特開平2-68190）、(C) ガラス、セラミック、ナイロン、アクリル、ポリエステル（特開平5-309267）等がある。

しかし、これらの材質の中で有機物を主体とするものは、光触媒を担持するとその触媒作用により有機物が分解されたり劣化したりすることが報告されており、耐久性に問題があった（大谷文章、高分子加工42巻、5号、P18（1993）、清野 学著、“酸化チタン” 技報堂、P165）。

また、担体材料がガラスやセラミック等の無機物の場合であっても、光触媒を

担持するために有機高分子樹脂を接着剤に用いると光触媒粒子表面が樹脂により被覆されるために触媒活性が低下するばかりか、この樹脂が光触媒作用により分解劣化を起こして光触媒が剥離するなど、耐久性にも問題が生じた。

そこで、担体材料が耐熱性の無機物の場合には、有機物が全く残存しないスパッタリング法（特開昭60-044053）、有機チタネートの塗布-焼成法（特開昭60-118236）やチタニアゾルの吹き付け-焼成法（特開平5-253544）等の方法が採用されている。

しかし、これらの方法は、担体上での光触媒粒子の生成、結晶化及び担体との接着性を持たせるために、高温での焼成が必要であり、大面積の担持ができにくいばかりか、製造コストが非常に高いと言う問題があった。

一方、光触媒をガラス繊維紙に担持するために、接着剤として金属酸化物ゾルを用いる方法（特開平5-309267）が提案されている。

しかし、シリカゾル等の金属酸化物ゾルの接着力はファン・デア・ワールス力によるものである為に非常に弱く（*ファインセラミックス 第1巻 p216～223 1980*）、接着性、耐久性が不十分であり、また、高温での焼き付け処理が必要であったりして、熱分解を起こしやすい汎用樹脂を含む全ての担体に適用できるものではなかった。

また、光触媒粉末をシリカや粘土鉱物等の金属酸化物ゲルに担持した例においては、担体の吸着剤としての効果によりプロピオンアルデヒドガスの光触媒分解反応が促進されたとした報告がある（シンポジウム”光触媒反応の最近の展開” 予稿集、1994、光機能材料研究会、2-11、p. 39）。

しかしながら、こうした金属酸化物ゲルの中に均一に分散させた光触媒を高い触媒活性を維持したまま、接着性及び耐久性に優れた担持体を得たと言う報告は皆無であった。

さらに、光触媒をフッ素樹脂で固定化する方法も提案されている（特開平6-315614）。しかし、フッ素樹脂は高価であるばかりか、光触媒粒子を強固に接着するためには、触媒粒子表面の多くをフッ素樹脂で覆ってしまうことが必

要で、結果、触媒活性は、粉末時に比べて低下してしまうという問題があった。光触媒をフッ素樹脂やポリオルガノシロキサン等の難分解性結着剤と混合して基体に担持しようと試みた例（EP-0633064）があるが、接着性や長期耐久性等の実用上の課題の解決には不十分なものである。

上述のように、光触媒を担体上に担持するために解決しなくてはならない課題として、1）光触媒と担体との接着性が良好であること、2）光触媒活性が担体上へ担持されることにより低下しないこと、3）担持した光触媒によって担体及び接着剤が劣化せず長期にわたって強度を維持し、耐久性と触媒活性を保っていること、の3点が挙げられる。更に高温多湿の環境で使用する場合には、例えば沸騰水中に浸漬した後の付着性が優れていることが要求される。

また、光触媒を担体へ担持するための光触媒コーティング剤に要求される特性として、最低でも1ヶ月望ましくは3ヶ月以上保存しても粘度増加や粒子沈降がない光触媒塗布液が必要である。また、実用製品へ光触媒をコートした時に光触媒作用を低下させることなく担持させることも必要である。

本発明者らは、光触媒層と担体との間に特定の接着層を設け、下地の担体を光触媒作用による劣化から保護する作用と光触媒層を担体に強固に接着させる作用、及び接着層自身が光触媒作用による劣化を受けにくいものとするにより、初めて光触媒を担体に強固に接着させ得ることを見出し、上記課題を解決するに至った。

発明の開示：

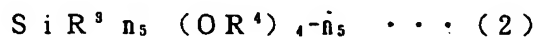
本発明者らは、接着層の材質としてシリコン含有量2～60重量%のアクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂、又は一般式（1）



〔式中、 R^1 は（アミノ基、カルボキシル基、または、塩素原子で置換されてもよい）炭素数1～8のアルキル基、 R^2 は炭素数1～8のアルキル基もしくはア

ルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、 n_1 は0から2の整数を表し、 n_2 及び n_3 は0から3の整数をそれぞれ表し、 n_4 は2から4の整数を表し、かつ $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$ を示す)で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂が光触媒を強固に接着し、担体を光触媒から保護するのに適当であることを見出し、本発明を完成するに至った。

更に、本発明者らは、光触媒コーティング剤に要求される上述の課題を解決するために、一般式(2)



(但し、式中、 R^3 は(アミノ基、塩素原子、若しくはカルボキシル基で置換されてもよい)炭素数1～8のアルキル基を表し、 R^4 は炭素数1～8のアルキル基またはアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、 n_5 は0, 1, 2, 3のいずれかの数を表す。)で表されるアルコキシシラン類またはそれらの加水分解生成物の1種または2種以上を0.001～5重量%、金属の酸化物および/または水酸化物のゾルを固型分として0.1～30重量%、並びに光触媒の粉末および/またはゾルを固型分として0.1～30重量%を含有した光触媒塗布液が、長期にわたり安定で粘度増加や粒子沈降がないことを見出し本発明を完成した。

また、本発明者らはこの光触媒担持構造体及び光触媒コーティング剤が、ガラス、プラスチック、金属、布帛、木質材料などの担体素材に担持可能で、レンズ、粘着フィルム、ブラインド、不織布、木質ドアなどにも本発明による光触媒コーティング剤による塗布が可能であることを見出した。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、光触媒担持構造体の接着層に使用する樹脂は、シリコン含有量2～60重量%のアクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂、およびポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂の中から選ばれる。

シリコン含有量が2重量%未満のアクリル-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂、ポリシロキサン含有量が3重量%未満の樹脂やコロイダルシリカ含有量が5重量%未満の樹脂では光触媒層との接着が悪くなり、また、接着層が光触媒により劣化し、光触媒層が剝離し易くなる。一方、シリコン含有量60重量%を超えるアクリル-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂では、接着層と担体との接着が悪く、また、接着層の硬度が小さくなるために耐摩耗性が悪くなる。

また、ポリシロキサン含有量が60重量%を超える樹脂やコロイダルシリカ含有量が40重量%を超える樹脂では、接着層が多孔質となったり、下地の担体が光触媒により劣化し、また、担体と接着層との間の接着性が悪くなり、共に光触媒は担体より剝離し易くなる。

接着層樹脂がアクリル-シリコン樹脂やエポキシ-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂の場合のシリコンの樹脂への導入方法は、エステル交換反応、シリコンマクロマーや反応性シリコンモノマーを用いたグラフト反応、ヒドロシリル化反応、ブロック共重合法等種々あるが、本発明ではどのような方法で作られた物でも使用することができる。

シリコンが導入される樹脂としては、アクリル樹脂やエポキシ樹脂が成膜性、強靱性、担体との密着性の点で最も優れているが、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等のような物でも使用できる。これらの樹脂は、溶剤に溶けたタイプであってもエマルジョンタイプであってもどちらでも使用することができる。また、架橋剤などの添加物が含まれていても何等问题はない。

接着層樹脂がポリシロキサンを含有し、そのポリシロキサンが炭素数1～5のアルコキシ基を有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物からの生成物である場合に、接着性及び耐久性がより向上した担持構造体を得ることができる。シリコンアルコキシドのアルコキシ基の炭素数が6以上であると、高価であり、しかも、加水分解速度が非常に遅いので、樹脂中で硬化させるのが困難になり、接着性や耐久性が悪くなる。

部分的に塩素を含んだシリコンアルコキシドを加水分解したポリシロキサンを

使用することもできるが、塩素を多量に含有したポリシロキサンを使用すると、不純物の塩素イオンにより、担体が腐食したり、接着性を悪くする。

ポリシロキサンの樹脂への導入方法としては、シリコンアルコキシドモノマーの状態では樹脂溶液へ混合し、接着層形成時に空気中の水分で加水分解させる方法、前もって、シリコンアルコキシドを部分加水分解した物を樹脂と混合し、更に、保護膜形成時に空気中の水分で加水分解する方法等種々あるが、樹脂と均一に混合できる方法ならどのような方法でも良い。また、シリコンアルコキシドの加水分解速度を変えるために、酸や塩基触媒を少量添加しても構わない。

ポリシロキサンが導入される樹脂としては、アクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等が使用できるが、アクリル-シリコン樹脂やエポキシ-シリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が耐久性の点で最も優れている。

接着層が、コロイダルシリカを含有する樹脂の場合、そのコロイダルシリカの粒子径は10 nm以下が好ましい。10 nm以上になると、接着層中の樹脂は光触媒により劣化し易くなるばかりか、光触媒層と接着層との接着も悪くなる。このコロイダルシリカを樹脂に導入する方法としては、樹脂溶液とコロイダルシリカ溶液を混合後、塗布、乾燥して接着層を形成する方法が最も簡便であるが、コロイダルシリカを分散した状態で、樹脂を重合し、合成したものを塗布、乾燥して使用しても良い。また、コロイダルシリカと樹脂との接着性および分散性を良くするために、シランカップリング剤でコロイダルシリカを処理して用いることもできる。

コロイダルシリカが導入される樹脂としては、アクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、シリコン変性樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等を例示することができるが、アクリル-シリコン樹脂やエポキシ-シリコン樹脂を含むシリコン変性樹脂が最も耐久性の点で優れている。

コロイダルシリカは、珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換することにより作られるシリカゾルであっても、シリコンアルコキシドを加水分解して作られるシリカゾルであっても、どのような物でも使用することができる。

また、接着層樹脂に光触媒作用による劣化を抑える目的で、光安定化剤及び／又は紫外線吸収剤等を混合することにより耐久性を向上させることができる。使用できる光安定化剤としては、ヒンダードアミン系が好ましいが、その他の物でも使用可能である。紫外線吸収剤としてはトリアゾール系などが使用できる。添加量は、樹脂に対して 0.005 wt % 以上 10 wt % 以下、好ましくは 0.01 wt % 以上 5 wt % 以下である。なお、接着層の表面をシラン系若しくはチタン系カップリング剤で処理すると光触媒層との接着性が向上することがある。

接着層を担体に担持する方法としては、樹脂溶液を印刷法、シート成形法、スプレー吹き付け法、ディップコーティング法、スピンコーティング法等でコートし、乾燥する方法が使用できる。乾燥する温度は、溶媒や樹脂の種類によっても異なるが、一般的に 150℃ 以下が好ましい。接着層の厚さは、0.1 μm 以上であれば光触媒層を強固に接着し耐久性の高い光触媒担持構造体とすることが可能である。また、グラビア印刷法などの短時間で接着層を乾燥硬化させることが必要な塗布法の場合は、シリコン系などの硬化剤を接着層固形分に対し、必要な硬化速度に応じて 0.1～10 重量% 添加することも好ましく採用される。

光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルは、光触媒粉末を固着し、接着層と強固に接着させる効果を有しており、実施例にも示す通りこの光触媒担持構造体は接着性、長期耐久性や耐候性に優れたものとなっている。この金属酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルは多孔質であることから吸着性を持っており、光触媒活性を高める効果もある。この金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの光触媒層中での含有量は、25～95 重量% が好ましい。25 重量% 未満では、接着層との接着が不十分となり、95 重量% を超えると、光触媒活性が不十分となる。

また、金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの比表面積が好ましくは 15

0℃で乾燥後 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、更に好ましくは $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上あると、接着性はより強固になり、触媒活性も向上する。

金属成分としては、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ニオブウム、タンタラム、タングステン、錫等の金属の酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルを好ましく例示することができる。

また、金属成分として、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオブウムの中から選ばれた2種以上の金属を含有する酸化物もしくは水酸化物ゲルを使用することにより、沸騰水に浸漬した後の光触媒層の付着性を高めることが可能である。耐沸騰水性に優れた金属成分の組み合わせの例としては、珪素-アルミニウム、珪素-チタニウム、珪素-ジルコニウム、珪素-ニオブウム、アルミニウム-チタニウム、アルミニウム-ジルコニウム、アルミニウム-ニオブウム、アルミニウム-タンタラム、チタニウム-ジルコニウム、チタニウム-ニオブウム、チタニウム-タンタラム、珪素-アルミニウム-ジルコニウム、珪素-アルミニウム-チタニウムなどが好ましく、更に好ましくは、珪素-アルミニウム、珪素-チタニウム、珪素-ジルコニウム、珪素-チタニウム-アルミニウム、珪素-アルミニウム-ジルコニウムなどの酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲル等を挙げることができる。

これらの酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルの比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上あると、接着性が高く、触媒活性も向上し、沸騰水中に浸漬した後でも優れた接着性を有している。また、実際の使用に当たっては、ゲルを形成させるためのゾルを混合し乾燥して得られるゲルでも、共沈法などの方法で作られる複合酸化物ゲルを使用しても良い。光触媒との複合化には、ゲルとなる前のゾルの状態で均一混合するか、もしくは、ゾルを調製する前の原料の段階で混合するのが望ましい。

ゲルを調製する方法には、金属塩を加水分解する方法、中和分解する方法、イオン交換する方法、金属アルコキシドを加水分解する方法等があるが、ゲルの中に光触媒粉末が均一に分散された状態で得られるものであればいずれの方法も使用可能である。但し、ゲル中に多量の不純物が存在すると、光触媒の接着性や触

媒活性に悪影響を与えるので、不純物の少ないゲルの方が好ましい。

また、光触媒層中にシリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤を10～50重量%加えることによっても高い触媒活性を維持したまま、沸騰水中へ15分間浸漬した後でJIS K5400に規定された碁盤目テープ法による付着性試験で評価点数が6点以上の優れた付着性のものを得ることができる。

光触媒層中に添加するシリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤は、沸騰水中での光触媒層の付着性を高める効果を有している。シリコン変性樹脂としては通常市販されているシリコン-アクリル系やシリコン-エポキシ系のものが使用可能であり、溶剤に溶解したものでもエマルジョンとなって水中に分散しているものでもいずれも使用可能である。また、シランカップリング剤としては、一般式： $RSi(Y)_3$ や $(R)_2Si(Y)_2$ （但し、Rは有機性官能基を、Yは塩素原子またはアルコキシ基を示す。）等で示されるものが使用可能である。前記一般式において、Rとしては、メチル基、エチル基、ビニル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -アクリロキシプロピル基などがあり、Yとしては塩素原子以外にメトキシ基、エトキシ基、 β -メトキシエトキシ基、 β -エトキシエトキシ基などの $C_1 \sim C_3$ のアルコキシ基のものがいずれも使用可能である。

シリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤の添加量は、固形分として光触媒層中に10～50重量%加えることが望ましい。10重量%未満では沸騰水試験後の付着性が低下し、50重量%より多量の添加では光触媒活性の低下が著しい。光触媒層中へのシリコン変性樹脂あるいはシランカップリング剤の添加方法としては、光触媒粉末やゾルの液中へ添加する方法や、光触媒とともに添加する金属酸化物ゲルを形成するための金属の酸化物もしくは水酸化物のゾル液中へ添加する方法など種々の方法が可能である。なお、エマルジョンタイプのシリコン変性樹脂を前記のゾル液中へ添加することは、光触媒活性を殆ど低下させることなく沸騰水中での光触媒層の付着性を著しく高めることができるので特に望ま

しい。

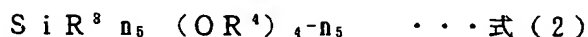
また、架橋剤などの添加物をシリコン変成樹脂あるいはシランカップリング剤に含めることもできる。

本発明に使用される光触媒は、粉末状、ゾル状、溶液状など、光触媒層の乾燥温度で乾燥した時に、接着層と固着して光触媒活性を示すものであればいずれも使用可能である。ゾル状の光触媒を使用する場合、粒子径が20nm以下、好ましくは10nm以下のものを使用すると、光触媒層の透明性が向上し、直線透過率が高くなるため、透明性を要求されるガラス基板やプラスチック成形体に塗布する場合に特に好ましい。また下地の担体に色や模様が印刷されたものの場合にこうした透明な光触媒層を塗布すると下地の色や柄を損なうことがない。

光触媒層中の光触媒としては、 TiO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 CdS 、 GaP 、 InP 、 GaAs 、 BaTiO_3 、 KNbO_3 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiC 、 SiO_2 、 MoS_2 、 InPb 、 RuO_2 、 CeO_2 など、及び、これらの光触媒に、 Pt 、 Rh 、 RuO_2 、 Nb 、 Cu 、 Sn 、 Ni 、 Fe などの金属及びそれらの金属の酸化物を添加したものが使用することができる。また、これらの光触媒に光触媒還元作用を利用して Pt 、 Rh 、 RuO_2 、 Nb 、 Cu 、 Sn 、 Ni 、 Fe などの金属を添加したものなども全て使用可能である。光触媒層中の光触媒の含有量は、多量なほど触媒活性が高くなるが、接着性の点から好ましくは75重量%以下である。

本発明による光触媒塗布液は、シリコン化合物を0.001%～5重量%、金属の酸化物および／または水酸化物のゾルを固型分として0.1～30重量%、及び光触媒の粉末および／またはゾルを固型分として0.1～30重量%を含有することを特徴とする。

本発明の光触媒層の塗布液中に添加するシリコン化合物としては、一般式(2)



〔但し、式中、 R^3 は（アミノ基、塩素原子、若しくはカルボキシル基で置換されてもよい）炭素数1～8のアルキル基を表し、 R^4 は炭素数1～8のアルキル基またはアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、 n_5 は0、1、2、3のいずれかの数を表す。〕で表されるアルコキシシラン類またはそれらの加水分解生成物の1種または2種以上の混合物が使用可能である。一般式（2）において、 R^3 としては、メチル基、エチル基、ビニル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -アクリロキシプロピル基などがあり、 $-OR^4$ としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 β -メメトキシエトキシ基、 β -エトキシエトキシ基、2-エチルヘキシロキシ基などの $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ基のものが望ましい。一般式（2）で表されるシリコン化合物の例として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、及び、それらの加水分解生成物の1種又は2種以上の混合物を好ましく挙げることができる。

光触媒層の塗布液中に上記のシリコン化合物を少量添加することにより、長期間保存しても粘度増加や粒子沈降の少ない安定な光触媒塗布液を得ることができる。シリコン化合物の添加量は、固形分として光触媒層の塗布液中に0.001～5重量%加えることが望ましい。0.001重量%未満では光触媒塗布液の長期保存時の安定性が低下し、5重量%より多量の添加では光触媒活性の低下が著しい。光触媒層の塗布液中へのシリコン化合物の添加方法としては、光触媒粉末もしくはゾルの液中へ添加する方法や、光触媒とともに添加する金属酸化物および／または水酸化物のゾルの液中へ添加する方法など種々の方法が可能である。また、部分加水分解されたシリコン化合物が添加されていても良い。この光触媒層の塗布液中に添加するシリコン化合物は、沸騰水中での光触媒層の付着性を高める効果も有するため、前述のシランカップリング剤等が添加されている場合はシリコン化合物の添加量を減らすことが可能である。

光触媒層の塗布液中に添加する金属の酸化物および／または水酸化物のゾルは、固型分として塗布液に対して0.1～30重量%、光触媒の粉末および／またはゾルは固型分として塗布液に対して0.1～30重量%をそれぞれ加えるのが望ましい。

金属酸化物および／または水酸化物のゾルは、0.1重量%以下の添加では、光触媒を基材に固着させる働きが乏しく、30重量%以上の添加では同時に加えられる光触媒の粉末および／またはゾルの量が少なくなって光触媒活性が低下する。また、光触媒の粉末および／またはゾルの添加量が0.1重量%以下では光触媒活性が低く、30重量%以上では基材に固着させるための金属酸化物および／または水酸化物のゾルの量が少なくなるため剥離しやすくなる。

本発明の光触媒塗布液は、光触媒層と担体との間に接着層を設けるため、担体の上に塗布する接着層の塗布液を併用することもできる。接着層の塗布液としては、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂やコロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂を樹脂固形分として1～50重量%含む溶液を使用することができる。

接着層の塗布液に使用される樹脂としては、前述の接着層に使用できる樹脂を単独もしくは混合して使用するのが良く、有機溶剤溶液としてもしくは水性エマルジョンとして、樹脂固形分1～50重量%の塗布液を使用するのが望ましい。樹脂固形分濃度が1%以下の塗布液では、接着層が薄くなり過ぎて光触媒層の接着が困難になり、樹脂固形分が50重量%以上の塗布液では、接着層が厚くなり過ぎて良好な塗膜にならないだけでなく、粘度が高くなり過ぎてハンドリングが困難になったりする。

光触媒層を接着層上へ形成するには、金属酸化物ゾルもしくは金属水酸化物ゾル液中に光触媒を分散した懸濁液を接着層を形成するのと同様のコート法でコートすることができる。金属酸化物ゾルもしくは金属水酸化物ゾルの前駆体溶液の状態で光触媒を分散し、コート時に加水分解や中和分解してゾル化もしくはゲル化させても良い。ゾルを使用する場合には、安定化のために、酸やアルカリの解

膠剤等が添加されていても良い。また、ゾル懸濁液中に光触媒に対し、5重量%以下の界面活性剤やシランカップリング剤などを添加して、接着性や操作性を良くすることもできる。光触媒層形成時の乾燥温度としては、担体材質及び接着層中の樹脂材質によっても異なるが、50℃以上200℃以下が好ましい。

光触媒層の厚みは、厚い方が活性が高いが、5 μ m以上になるとほとんど変わらなくなる。5 μ m以下でも、高い触媒活性を示し、しかも、透光性を示すようになり、触媒層が目立たなくなり好ましい。しかし、厚さが、0.1 μ m未満になると透光性は良くなるものの、光触媒が利用している紫外線をも透過してしまうために、高い活性は望めなくなる。光触媒層の厚さを0.1 μ m以上5 μ m以下にし、しかも、結晶粒子径が40nm以下の光触媒粒子および比表面積100m²/g以上の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルを用いると、光触媒層と接着層の合計の波長550nmの全光線透過率は70%以上になる。波長550nmの全光線透過率が、70%以上になるように担持した構造体は、担体が透明な場合、透過した可視光線を照明として利用でき、また、担体が不透明な場合でも、担体上の柄を損なうことがないので装飾性の上でも有用となる。

担体の形状としては、フィルム状、板状、管状、繊維状、網状等どのような複雑な形状にでも、この接着層と光触媒層を設けた構造体は得られる。また、大きさは10 μ m以上であれば強固に担持することができる。担体材質として、担持する時に熱をかけられない有機高分子体や熱や水などで酸化腐食し易い金属にも、この接着層と光触媒層を設けた構造体は得られ、高触媒活性、高耐久性を示す。担体と接着層との密着性を良くするために、表面を放電処理やプライマー処理等をした担体を用いても良い。

本発明に示す光触媒を担持した構造体は、実施例にも示す通り、建築用塗料、壁紙、窓ガラス、ブラインド、カーテン、カーペット、照明器具、照明灯、ブラックライト、船底・漁網防汚塗料、水処理用充填剤、農ビフィルム、防草シート、包装資材等に使用できる。また、特に高温高湿的环境下でも使用可能な光触媒担持体とすることも可能である。

接着層と光触媒層を設けた本発明による構造体では、紫外線強度 3 mW/cm^2 のブラックライトの光を温度 40°C 、相対湿度 90% のもとで 500 時間照射した後でも、JIS K 5400 の碁盤目テープ法による付着性が、評価点数 6 点以上を維持するような高耐久性を示す物も出来る。また、サンシャインウェザーメーターによる促進耐候性試験においても、試験時間 500 時間後でも、JIS K 5400 の碁盤目テープ法による付着性が、評価点数 6 点以上を維持するような優れた耐候性を示す物も得られている。更に、 20°C での導電率が $200 \mu\text{S/cm}$ を示す沸騰水中に 15 分間浸漬した後の JIS K 5400 に規定された碁盤目テープ法による付着性が評価点数 6 点以上の高い耐沸騰水性を示す物も得られ、しかも何れの試料においても高い光触媒活性を示す物となっていることから、前述の種々の用途に対して十分な特性のものとすることができる。

担体として使用できるガラスの形状としては、板状、管状、球状、繊維状などのような複雑な形状にでも、この接着層と光触媒層を設けたガラスは得られる。また、大きさは $10 \mu\text{m}$ 以上であれば強固に担持する事ができる。また、施工済の窓ガラス、ショーケース、めがね等用途によっては、加工済のガラスに処理することにより、本発明の光触媒担持ガラスとすることもできる。

本発明に示す光触媒を担持したガラスは、窓ガラス、計器用カバーガラス、照明器具、照明灯、ブラックライト、水処理用充填剤をはじめ、カメラ、眼鏡レンズ等、抗菌、脱臭、防汚等の効果を必要とするあらゆる使用場面に使用できる。

本発明に示す光触媒を担持したプラスチック成形体は、壁紙、内装用ボード、家具、電気機器、車輛用部品をはじめ、カメラ、メガネのレンズ等、抗菌、脱臭、防汚等の効果を必要とする多くの使用場面に使用できる。

プラスチック成形体の形状としては、フィルム状、板状、管状、球状、繊維状などのような複雑な形状にでも、この接着層と光触媒層を設けたプラスチック成形体は得られる。また、大きさは $10 \mu\text{m}$ 以上であれば強固に担持する事ができる。また、施工済の建築資材、家庭電化製品、めがね等用途によっては、加工済のプラスチック成形体に処理することにより、本発明の光触媒担持プラスチック

成形体とすることもできるため、その応用範囲は極めて広いと言える。

本発明に用いられる布帛としては、毛、絹、綿、麻などの天然繊維、レーヨン、アセテートなどの再生繊維、ナイロン、アクリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニルなどの合成繊維、アラミドなどの耐熱性繊維の単独あるいは混紡繊維からなる織布、編布、不織布などを担体として用いることができる。また、シリコン系撥水剤、パーフルオロアルキルアクリレートなどのフッ素撥水剤、ジルコニウム塩系撥水剤、エチレン尿素系撥水剤などの撥水剤で処理された布帛、必要に応じて耐久性を向上させるためにエチレンイミン系、エポキシ系、メラミン系等の架橋剤を併用している撥水加工された布帛、ポリアミドとポリエステルのフィブリル化型複合繊維等からなる擬革、織布、不織布、編布等の基材にポリウレタン接着剤を介してポリウレタン樹脂層が形成されてなる合成皮革等を用いることもできる。また、傘、テント、バッグ等、加工済の布帛に処理することにより、本発明の光触媒担持布帛とすることもできる。

本発明に示す光触媒を担持した布帛は、抗菌、脱臭、防汚等の効果を必要とする多くの使用場面、たとえばカーテン、壁紙等のインテリア製品、テント、傘、テーブルクロス等の日用品、食品包装材等としてまた育苗シート等農業分野にも使用できる。

本発明に示す光触媒能を担持した金属としては、アルミニウム、鉄、銅等の単体金属の他、ステンレス、しんちゅう、黄銅、アルミ合金、チタン合金等の各種合金なども担体として使用可能である。また、使用する金属の形状、材質によっては、通常の塗料で塗装した金属シートや板、着色したカラー鋼板やカラーアルミサッシ等の上に本発明に係わる接着層と光触媒層を設けて光触媒担持体とすることができるこの場合、接着層および光触媒層の光透過率が高く透明であれば下地の塗料の色合いを損なうことがないので好ましい。

金属の形状としては、板状、管状、球状、繊維状、シート状等どのような複雑な形状にでも、この接着層と光触媒層を設けた金属は得られる。また、大きさは10ミクロン以上であれば強固に担持する事ができる。また、施工済の窓枠、家

具、ショーケース、めがねフレーム等用途によっては、加工済の金属に処理することにより、本発明の光触媒担持金属とすることもできる。

本発明に示す光触媒を担持した金属は、窓枠、家具、装飾品、内装パネル、外装パネル、水処理用充填剤をはじめ、ストレーナー、フィルター等、抗菌、脱臭、防汚等の効果を必要とする多くの使用場面に使用できる。

本発明による接着層と光触媒層を設けた木材および木質材料の形状としては、板状、球状、シート状等のような複雑な形状でも可能である。また、大きさは $10\mu\text{m}$ 以上であれば強固に担持する事ができ、施工済の壁、天井板、柱のほか、家具、木工細工等の加工済の木材および木質材料に処理することにより、本発明の光触媒担持木材および木質材料とすることもできる。

本発明に示す光触媒を担持した木材および木質材料は、建築用材、家具、木工品、インテリア材および内装材等、抗菌、脱臭、防汚等の効果を必要とする多くの使用場面に使用できる。

本発明による光触媒担持構造体を設けたプラスチックフィルムは、その防汚、抗菌、脱臭機能を活かして、光触媒を担持していない面に粘着剤を塗布したフィルムとすることで、自動車や各種輸送機器の窓ガラス、建築物の窓ガラス、冷凍・冷蔵ショーケースや温室などの内側に貼り付けることが可能になり、内部空間の微量有害物質の分解と、ガラス表面の汚染防止と破損時の飛散防止に有効な透視性の高いフィルムとすることが可能である。また、薄いプラスチックフィルムに本発明にかかわる光触媒担持構造体を成膜したものは食品包装用のラップフィルムとしても使用可能である。このプラスチックフィルムに使用できる樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、フッ化エチレン-プロピレン共重合樹脂、フッ化エチレン-エチレン共重合樹脂等のフィルム状に成形加工した時に 550nm の波長の光の直線透過率が 50% 以上である透明性の高い合成樹脂フィル

ムまたはシートがいずれも使用できる。また、壁紙や化粧シートなどの裏面に粘着層と剝離フィルムを設け表面に模様を印刷した不透明な素材の表面にも、本発明にかかる光触媒担持構造体は透明であるため下地の壁紙や化粧シートに印刷された柄や模様を損なうことがないので好ましく採用できる。

これらの合成樹脂フィルムまたはシートはその表面に表面処理を行って光触媒担持構造体の接着層の接着性をより向上させることが可能で、接着層を塗布する面をコロナ放電処理やUV-オゾン処理などによって表面を物理的に極微量酸化させたり、シリコン系などの表面処理剤を薄く塗布して接着層との馴染みを良くしたものも好ましく使用できる。更に、実施例にも示したようにこれらの基材の表面もしくは裏面に、熱線反射・遮蔽機能や紫外線反射・遮蔽機能を持たせるための薄膜を成膜することが可能で、防汚・抗菌・消臭機能を併せ持った熱線反射フィルムや紫外線カットフィルムとすることが可能になる上に、本発明による光触媒担持構造体は実施例にも示す通り極めて高い耐久性と光触媒活性を兼ね備えたものであるため、極めて付加価値の高い製品とすることができる。

上述の熱線反射機能を持たせるための方法としては、Al、Ag、Cu、Cr、Ni、Ti、ステンレス鋼、アルミ合金などの導電性の金属や酸化インジウム、酸化錫、酸化錫-酸化インジウム化合物などの導電性の金属酸化物をスパッタや真空蒸着などの物理的方法でフィルム表面に成膜する方法、導電性の金属酸化物の溶液やゾル溶液を塗布乾燥したり、メッキ法やCVD法によってフィルム表面に成膜する方法、基材の樹脂中にそれらの熱線反射特性や熱線遮蔽特性を有する材料を混合させる方法など種々の方法が採用可能である。また、紫外線遮蔽機能を持たせる方法としては、ヒンダードアミン系や酸化チタンなどの紫外線吸収剤や反射剤をフィルムの表面に塗布して成膜する方法、紫外線吸収剤をあらかじめフィルム基材に添加混合しておく方法、など、種々の方法が採用でき使用目的と構造に応じて適宜方法を選択することができる。紫外線遮蔽剤や反射剤として酸化チタンを使用する場合は、本発明にも詳しく述べている通り酸化チタン単独では光触媒作用によって周囲の有機物が分解されるため、酸化チタンの表面を水ガラスなどで

薄くコーティングして光触媒活性をなくしたものを使用するのが望ましい。

また、これらの熱線反射機能を有する材料や紫外線遮蔽機能を有する材料を、フィルムの裏面に形成させる粘着剤層に添加混合してその効果を発現させることもでき、例えば“コンバーテック” 1996年3月号pp95 に記載されている紫外線遮蔽クリアコート剤などの材料が溶剤分散型であり使用可能である。粘着剤としては通常アクリル系やシリコン系などの粘着剤が使用されるが、各種の紫外線遮蔽剤や熱線遮蔽剤を粘着剤に添加可能である。この粘着剤は貼り替えの時の粘着剤の残存付着による汚れを考慮して強固な接着性を有する粘着剤の使用を避けるのが望ましい。粘着剤と剥離フィルムを光触媒担持フィルムに設ける方法としては、例えば溶液状の粘着剤をグラビア印刷によってフィルム裏面にコートした後、乾燥させて巻き取る際に剥離用のポリプロピレンフィルムをラミネートして巻き取るといった方法なども簡便で好ましく採用できる。

図面の簡単な説明：

第1図は本発明の光触媒担持構造体の断面の模式図である。

発明を実施するための最良の形態：

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

<評価試験法>

1) 光触媒活性の評価

大きさ70mm×70mmの光触媒を担持した試料を容積4Lのパイレックス製ガラス容器中に設置した。この容器中に空気とアルデヒドの混合ガスを、アルデヒド濃度が500ppmになるように加えた。担持試料に紫外線強度2mW/cm²のブラックライト(FL 15BL-B 松下電器(株)製)の光を2時間照射後、容器内部のアルデヒドガス濃度をガスクロマトグラフにより測定し、その減少量より光触媒活性を評価した。評価基準は、下記の通りとした。

2 時間照射後のアルデヒドガス濃度	評価
5 0 p p m 以下	A
5 0 ~ 2 0 0 p p m	B
2 0 0 ~ 3 0 0 p p m	C
3 0 0 ~ 4 5 0 p p m	D
4 5 0 p p m 以上	E

2) 付着性評価

J I S K 5 4 0 0 に規定する碁盤目テープ法試験により、付着性の評価を行った。切り傷の間隔を 2 mm とし、ます目の数を 2 5 コとした。評価点数は、J I S K 5 4 0 0 に記載の基準で行った。

3) 沸騰水中への浸漬試験

導電率が、 $170 \sim 230 \mu S / cm$ の範囲の水道水を 1 0 0 0 m l のパイレックスガラス製ビーカーに少量の沸石とともに入れ、加熱沸騰後に 7 0 mm \times 7 0 mm に切りだした試料全体が水中に沈むように市販のクリップで吊り下げる。1 5 分間沸騰水中に漬けた後、室温下 4 時間放冷し乾燥させた後で 2) に記載した付着性試験を行い、J I S K 5 4 0 0 に記載の基準により評価点数を求めた。

4) 全光線透過率

接着層及び光触媒層を担持する前の担体をリファレンスとして、担持した試料の波長 5 5 0 n m の全光線透過率を自記分光光度計（日立製作所製 U - 4 0 0 0 型）で測定した。

5) 耐久性評価

担持した試料にブラックライトで紫外線強度 $3 m W / c m^2$ の光を温度 4 0 $^{\circ}C$

、相対湿度 90 % の恒温恒湿槽内で 500 時間照射後、2) に記載した付着性試験を行い、JIS K 5400 に記載の基準により評価点数を求めた。

6) サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験

JIS K 5400 に規定されたサンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験を、スガ試験機(株)製 WEL-SUN-HCH 型を使用して、試験時間 500 時間、ブラックパネル温度 63℃、120 分サイクル、18 分間降雨の条件で行った。試料 3 枚を促進耐候性試験にかけた後に、膨れ、割れ、はがれ、白化の有無及び表面の変化を、促進耐候性試験にかけない原状試験片と目視により比較し、次の評価基準で表明状態を評価した。

評価

判定基準

- A : 試料 3 枚ともにいずれも変化の認められない
- B : 試料 1 ~ 2 枚に僅かな変化が認められる
- C : 試料 3 枚ともに僅かな変化がみとめられるもの、あるいは試料 1 ~ 2 枚に明かに大きな変化が認められるもの

また、試験後に 2) に記載した付着性試験を行い、JIS K 5400 に記載の基準により評価点数を求めた。

7) 抗菌性評価試験方法

5 cm 角に切りだした試料を 80 % エタノールで消毒し 150℃ で乾燥して滅菌後、予め前培養と希釈を行って菌濃度を 10^5 個 / ml に調節しておいた大腸菌の菌液を 0.2 ml 試料面に滴下しインキュベーター内にセットする。ブラックライト (15 W × 2 本、光源との距離 10 cm) の光を照射したもの、蛍光灯 (15 W × 2 本、光源との距離 10 cm) の光を照射したもの、光照射を全く行わなかったもの、の 3 種の光照射条件で各々 4 個の試料をセットする。所定時間後 (1、2、3、4 時間後) に試料を取り出し、滅菌生理食塩水に浸した滅菌ガーゼで試料上の菌液を拭き取る。拭き取った滅菌ガーゼを 10 ml の滅菌生理食

塩水に入れ十分攪拌する。この上澄み菌液をオートクレーブ滅菌した 95 mm φ のシャーレ寒天培地に植え付け、36℃ 24 hr 培養後大腸菌のコロニー数を計数する。大腸菌の菌液を滴下してインキュベーターに入れるまでの操作を全く同様にした試料を同一の方法により処理して大腸菌のコロニー数を計数して、その数値を基準にして暗黒時、ブラックライト照射時、蛍光灯照射時の各試料の所定時間後における生存率を算出する。評価基準は以下の基準によった。

4 時間後の大腸菌の残存率	評価
20%以下	A
20%～40%	B
40%～60%	C
60%～80%	D
80%以上	E

8) 防汚性（油脂分解活性）の評価

防汚機能を評価する指標として、表面に付着する油脂分をどの程度早く分解できるかを測定するためリノール酸を主成分とする市販のサラダ油を使用して光触媒構造体上での分解量を定量することとした。5 cm 角に切り出した光触媒担持構造体の表面に紙で薄くサラダ油を 1 cm² 当たり 0.1～0.15 mg になるよう塗布した。塗布量は塗布前後の重量を精密天秤により測定して求めた。試料を試料表面における紫外線強度が 3 mW/cm² になるよう試料とブラックライトの間の距離を調節し、ブラックライトを点灯後、経過時間と重量減少量の関係を求めて、所定時間後におけるサラダ油の分解量を測定し防汚性の指標とした。

24 時間光照射後のサラダ油残存率	評価
10%以下	A
30～10%	B
50～30%	C

80～50%	D
80%以上	E

<実施例>

担体の材料として、次の物を用いた。

(T A) プライマー処理ポリエステル製フィルム

(T B) 塩化ビニル製フィルム

(T C) ソーダーライム製ガラス板

(T D) 金属アルミニウム板

(T E) 高密度ポリエチレン製網

(糸の太さ 0.2 mm、網目の開き 0.6 mm)

(T F) ポリプロピレン製管

(内径 30 mm、外径 36 mm)

接着層中に含有するポリシロキサンは、次のものを使用した。

(P S - 1) シリコンテトラメトキシドモノマー (信越化学製)

(P S - 2) ポリメトキシシロキサン (コルコート製商品名メチルシリケート 51)

(P S - 3) ポリエトキシシロキサン (コルコート製商品名エチルシリケート 40)

接着層中に含有するコロイダルシリカとして、次のものを使用した。

(K S - 1) 触媒化成製商品名カタロイド S I - 350、粒子径 7～9 nm

(K S - 2) 日産化学製商品名スノーテックス S T - X S、粒子径 4～6 nm

ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを導入する樹脂溶液としては次の物を使用した。

- (J-1) シリコン含有量 3 重量%のアクリル-シリコン樹脂キシレン溶液
- (J-2) シリコン含有量 10 重量%のアクリル-シリコン樹脂キシレン溶液
- (J-3) シリコン含有量 20 重量%のアクリル-シリコン樹脂エマルジョン水溶液
- (J-4) シリコン含有量 50 重量%のアクリル-シリコン樹脂エマルジョン水溶液
- (J-5) シリコン含有量 10 重量%のポリエステル-シリコン樹脂キシレン溶液
- (J-6) アクリル樹脂キシレン溶液
- (J-7) ポリエステル樹脂キシレン溶液
- (J-8) シリコン含有量 3 重量%のエポキシ-シリコン樹脂メチルエチルケトン溶液

ポリシロキサンもしくはコロイダルシリカを樹脂溶液と混合、濃度調製し、接着層形成用溶液を得た。接着層は、厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以下の時及び平板以外の形状の時には、ディッピング法で、 $2\ \mu\text{m}$ 以上の膜厚の時で平板形状の時には、ベーカーアプリーケーターにより形成した。特に担体形状が、管状及び網状の時には、ディッピング法で行った。接着層の乾燥は、担体の材質が、(TE)、(TF) の場合 80°C で、(TB) の場合 60°C で、それ以外は 120°C で行った。

光触媒には次のものを使用した。

- (C-1) 酸化チタン微粒子 (日本アエロジル社製商品名 P-25、結晶粒子径 $27\ \text{nm}$)
- (C-2) 酸化チタンゾル (硝酸酸性ゾル、結晶粒子径 $10\ \text{nm}$)
- (C-3) 酸化チタンゾル (pH 9 の弱アルカリ性ゾル、結晶粒子径 $20\ \text{nm}$)

光触媒と共に担持する金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルは、次のゾル

液を乾燥することにより得た。

(Z-1) シリカゾル：触媒化成製商品名カタロイドS I-30、150℃乾燥後の比表面積180 m²/g

(Z-2) アルミナゾル：日産化学製 アルミナゾル-200、150℃乾燥後の比表面積400 m²/g

(Z-3) ジルコニアゾル：日本曹達製ジルコニウムテトラブトキシド(TBZR)をエタノール中で加水分解し、150℃で乾燥後300～500℃で加熱処理した後、稀硝酸水溶液で解膠したもの、解膠品を更に150℃で乾燥したものの比表面積は50～80 m²/g

(Z-4) 酸化ニオブゾル：CBMM社製砒酸ニオブ水溶液を10%アンモニア水で中和し、150℃で乾燥後稀硝酸水溶液で解膠したもの、解膠品を150℃で乾燥したものの比表面積は60 m²/g

(Z-5) シリコン含有量20重量%のアクリルシリコン樹脂エマルジョン水溶液

(Z-6) シランカップリング剤 日本ユニカー社製 トリ(β-メトキシエトキシ)ビニルシラン(商品名：A-172)

上記溶液中に酸化チタン光触媒を分散し、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層形成用溶液とした。光触媒層は、厚さが2 μm以下の時や担体形状が平板以外の時は、ディッピング法で、担体が平板で厚さが2 μm以上の時は、バーコーターで形成した。光触媒層の乾燥は、接着層を乾燥するのと同じ温度で行った。

以下、上記材料の種類や量、厚さ、成膜方法等を変えた実施例および比較例の組成と得られた光触媒担持構造体の性能について表1～4にまとめて記述する。

実施例1～18および比較例1～4では、光触媒として(C-1)で示した日本エアロジル社の酸化チタン(P-25)を用いた。その結果を表1に示した。

表 1

	担体	接着層			樹脂溶液		光触媒層 金属酸化物 種類	光触媒層 厚さ (ミクロン)	光触媒 活性	付着性		全光線 透過率
		シリコン 種類	量 #1	種類	量 #1	種類				耐久性 試験前	耐久性 試験後	
実施例-1	TA	-	-	-	-	J-2	Z-1	50	10	3	8	82
実施例-2	TC	-	-	-	-	J-5	Z-1	75	5	5	10	75
実施例-3	TA	PS-1	10	-	-	J-1	Z-1	50	5	3	10	82
実施例-4	TA	PS-1	20	-	-	J-2	Z-1	75	5	5	10	80
実施例-5	TC	PS-2	5	-	-	J-1	Z-1	50	1	0.5	10	90
実施例-6	TB	PS-2	20	-	-	J-2	Z-1	30	5	2	10	85
実施例-7	TA	PS-2	50	-	-	J-6	Z-1	70	1	0.5	8	90
実施例-8	TE	PS-2	20	-	-	J-2	Z-1	50	(+3)	(+3)	(+4)	(+5)
実施例-9	TP	PS-2	35	-	-	J-5	Z-1	60	10	5	10	(+5)
実施例-10	TD	PS-3	20	-	-	J-1	Z-1	50	10	7	10	(+5)
実施例-11	TD	PS-3	20	-	-	J-2	Z-2	80	5	1	10	(+5)
実施例-12	TA	PS-3	10	-	-	J-7	Z-1	50	10	5	8	72

#1:乾燥接着層中のSiO₂としての重量%

#2:乾燥光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの重量%

#3:厚さは測定できず、#4:超音波洗浄10分間後脱離無し

#5:基板形状が複雑なため、及び不透明のため測定できず

表 1 (つづき)

	担体	接着層				光触媒層 金属酸化物の 種類	接着層 厚さ (μm)	光触媒 層厚さ (μm)	光触媒 活性	付着性 耐久性、耐水性 試験前	付着性 耐久性、耐水性 試験後	全光線 透過率
		種類	量 #1	種類	量 #1							
実施例-13	TA	-	-	KS-1	20	J-3	10	3	A	10	8	82
実施例-14	TB	-	-	KS-1	10	J-4	10	5	A	8	6	75
実施例-15	TA	-	-	KS-2	20	J-3	5	3	A	10	8	82
実施例-16	TD	-	-	KS-2	35	J-4	2	1	B	10	10	(#5)
実施例-17	TA	-	-	KS-2	10	J-3	0.5	0.1	C	10	10	90
実施例-18	TC	-	-	KS-2	20	J-7	5	2	B	8	6	72
比較例-1	TA	-	-	-	-	-	-	2	B	0	0	50
比較例-2	TA	PS-2	70	-	-	J-1	5	3	E	(#6)	(#6)	(#6)
比較例-3	TC	-	-	KS-2	50	J-3	5	2	B	2	0	10
比較例-4	TC	PS-2	20	-	-	J-2	5	5	A	2	2	20

#1:乾燥接着層中の SiO_2 としての重量%、#2:乾燥光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの重量%
 #3:厚さは測定できず、#4:超音波洗浄10分間後脱離無し

#5:基板形状が複雑なため、及び不透明のため測定できず、#6:光触媒層を形成時に剥離したため測定できず

比較例－１は、接着層を設けずに光触媒層を担持した場合で、光触媒層の付着性が全く無く、簡単に剝離してしまうばかりか、耐久性試験後のポリエステルフィルムの表面は、光触媒作用により劣化し、穴や亀裂が観察された。

実施例－１～－２は、接着層にアクリル－シリコン樹脂もしくはポリエステル－シリコン樹脂を使用した場合で、光触媒層の付着性は良好で、また、耐久性も良かった。

実施例－３～－１２は、接着層にポリシロキサンを含有した樹脂を使用した場合で、触媒活性は良好で、付着性および耐久性も良好となった。ポリシロキサンを導入した樹脂が、アクリル－シリコン樹脂（実施例－３、４、５）もしくはポリエステル－シリコン樹脂（実施例－９）の場合でも耐久性が良かった。ポリシロキサンを導入した樹脂が、アクリル樹脂（実施例－７）もしくはポリエステル樹脂（実施例－１２）でも良好な物が得られた。

これに対し、比較例－２に示したように、接着層にポリシロキサンを含有したアクリル－シリコン樹脂を使用しても、ポリシロキサンの含有量が７０重量％となると、光触媒層が接着しなくなり、剝離してしまった。

実施例－１３～－１８は、接着層にコロイダルシリカを含有した樹脂を使用した場合で、触媒活性、付着性及び耐久性は良好であった。特に、コロイダルシリカに、粒子径の微細な物（ＫＳ－２）を使用し、更に、コロイダルシリカを導入した樹脂が、アクリル－シリコン樹脂の場合（実施例－１５、１６）、非常に良好な物が得られた。

これに対し、接着層中のコロイダルシリカの含有量が、５０重量％と多くした場合（比較例－３）、付着性及び耐久性が急激に悪くなった。

実施例－１～－１８には光触媒として（Ｃ－１）で示した日本エアロジル社の酸化チタン（Ｐ－２５）を使用し、光触媒層に複合化する金属酸化物ゾルもしくは金属水酸化物ゾルにはその大部分に、シリカゾルを使用しているが、みな良好

な物が得られている。実施例－８と－９にポリエチレン製の網もしくはポリプロピレン製の管に担持した結果を示したが、光触媒活性、付着性及び耐久性の良好な物が得られた。光触媒層中のシリカゾルの含有量を３０重量％と減らしても（実施例－６）、良好な物が得られたが、２０重量％まで減らすと（比較例－４）、付着性及び耐久性は急激に悪くなった。

実施例－１１は、シリカゾルの代わりに、アルミナゾルを使用した場合で、シリカゾルの場合と同様に良好な物が得られた。

実施例－１７に接着層及び光触媒層の厚さをそれぞれ０．５μm、０．１μmとした場合を示したが、付着性および耐久性は良好で、光触媒活性も膜厚が極めて薄いにもかかわらず高い値を示した。

実施例－１９～２３のデータは表２に示した。

表. 2

	担体	接着層 シリコン 種類		接着層 樹脂 溶液		光触媒層 金属酸化物/ル 種類	量 #2	接着層 厚さ (μm)	光触媒 層厚さ (μm)	光触媒 活性	付着性 耐久性 試験前	付着性 耐久性 試験後	全光線 透過率
実施例-19	TC	PS-2	35	J-1	J-1	Z-1	50	5	3	A	10	10	93
実施例-20	TC	PS-2	35	J-1	J-1	Z-3*	50	5	3	A	10	10	82
実施例-21	TA	PS-2	35	J-5	J-5	Z-1	60	3	3	A	10	10	95
実施例-22	TC	PS-2	35	J-5	J-5	Z-1	60	3	2	A	10	10	90
実施例-23	TA	PS-3	10	J-8**	J-8**	Z-1	50	10	5	A	10	10	80

*1:乾燥接着層中の SiO_2 としての重量%

*2:乾燥光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルの重量%

*3:アルミナゾルとシリカゾルを1:1で混合した均一溶液を使用

*4:シリコン含有量3重量%のエポキシ樹脂のメチルエチルケトン溶液を使用

実施例－１９ チタニアゾルの使用

日本エアロジル社の微粒子酸化チタン（P－２５）に代えて、硝酸酸性チタニアゾル（酸化チタン含有量１２重量％）を、触媒化成製シリカゾル（商品名カカロイドS I－３０）をPH １．５に調節したものに加えて分散させ、界面活性剤を加えて光触媒層用塗布溶液とした。実施例－１０に使用した樹脂溶液にポリメトキシシロキサン（PS－２）を乾燥接着層中のSiO₂含有量が３５重量％になるように加えた溶液を調製して接着層用溶液とした。

7 cm×7 cmに切り出した厚さ1 mmのソーダライムガラス基板に接着層をベーカーアプリーケーターで、光触媒層をバーコーターでをそれぞれ塗布した。乾燥温度は前述の実施例と同じとした。

得られた光触媒担持体は全光線透過率の非常に高いものであった。

実施例－２０ シリカーアルミナゾルの使用

実施例－１９で使用したシリカゾルに代えて、日産化学工業（株）製のアルミナゾルとシリカゾルの５０：５０混合ゾル溶液を使用した他は、実施例－１９と全く同一の原料と方法により、光触媒担持体を作成した。

得られた光触媒担持体は接着性、触媒活性ともに高いものであった。

実施例－２１ グラビア印刷法による塗布

実施例－９に使用した接着層溶液と光触媒層溶液を使用して、東洋紡（株）製ポリエステルフィルム（コスモシャインA 4 1 0 0）に、各々の乾燥膜厚が3 μmになるよう、毎分10 mの速度、乾燥ゾーンの温度130℃でグラビア印刷を行った。印刷には（株）康井精機製のマイクログラビアコーター（70 cm幅）を使用した。

得られた光触媒担持体の全光線透過率は95％と非常に高いものであった。

実施例－２２ スプレー法による塗布

実施例－９に使用した接着層溶液と光触媒層溶液を使用して、ソーダライムガラス基板上に、岩田塗装機工業（株）製のスプレーガンW I D E R ８ ８型を使用してスプレー塗布した。接着層、光触媒層ともに１２０℃で３０分間の乾燥を行った。

得られた光触媒担持体は接着性、光触媒活性ともに良好なものであった。

実施例－２３ エポキシ－シリコン樹脂の使用

実施例－１２において、ポリエステル樹脂キシレン溶液の代わりにシリコン含有量３重量％のエポキシ樹脂のメチルエチルケトン溶液を使用した他は、同一の原料と同一の方法により、光触媒担持体を作成した。

得られた光触媒担持体は接着性、光触媒活性ともに良好なものであった。

以下の実施例２４～３５の組成及び性能試験結果は表３に示した。

表 3

実施例	基材 種類	接 着 層				光 触 媒 層						接着力 厚さ (μ)	光触媒 厚さ (μ)	光触媒 活性 70%7分 分解活性	付 着 性		沸騰水 試験後 付着性	試験後の 表面 状態	試験後の 付着性	全光線 透過率 %
		種類	量(1)	種類	量(1)	樹脂	量(2)	酸化チタン	量(2)	Z-1	量(2)				Z-2	量(2)				
実施例-24	TA	-	-	-	-	J-1	C-1	50	25	25	-	-	5	A	10点	8点	10点	A	8点	72
実施例-25	TC	-	-	-	-	J-2	C-1	50	25	25	-	-	5	A	10	8	10	A	8	70
実施例-26	TC	PS-1	20	-	-	J-1	C-1	25	65	-	-	10	3	A	10	8	8	A	8	80
実施例-27	TC	PS-1	20	-	-	J-2	C-1	25	60	-	15	-	3	A	10	6	8	A	6	75
実施例-28	TA	PS-2	30	-	-	J-1	C-1	60	20	20	-	-	1	A	10	10	10	A	8	86
実施例-29	TC	PS-2	50	-	-	J-8	C-2	50	20	20	10	-	0.3	C	10	8	8	A	6	92
実施例-30	TC	PS-2	20	-	-	J-8	C-2	70	20	10	-	-	3	A	10	6	8	A	6	80
実施例-31	TA	PS-3	20	-	-	J-6	C-2	25	40	35	-	-	3	A	10	8	8	A	8	75
実施例-32	TE	-	-	KS-1	20	J-3	C-1	30	40	20	-	10	7	A	-13	-13	-13	A	-13	-14
実施例-33	TF	-	-	KS-1	10	J-4	C-1	50	30	10	10	-	3	A	10	8	8	A	8	-14
実施例-34	TD	-	-	KS-2	30	J-3	C-2	20	40	10	30	-	2	B	10	8	10	A	8	-15
実施例-35	TC	-	-	KS-2	35	J-3	C-2	30	65	5	-	-	3	A	10	10	10	A	8	88

* 1 : 乾燥接着層中のSiO₂としての重量%
 * 2 : 乾燥光触媒層中の酸化チタン及び金属酸化物ゲルまたは金属水酸化物ゲルの重量%
 * 3 : 着目テープ注が使用できないため、粘着テープ面を裏面側で観察したが光触媒層は付着してはいなかった
 * 4 : 形状が異形であるため測定できず
 * 5 : 基板が不明なため測定できず
 * 6 : 実施例35ではシリカ-アルミナ成分があらかじめこの割合で混合されているゾルを使用した

実施例－２４～－２５は、接着層にアクリル－シリコン樹脂を使用し、光触媒層として日本エアロジル社の微粒子酸化チタン P－２５（C－１）を５０重量％、（Z－１）に示すシリカゾルを２５重量％、（Z－２）に示すアルミナゾルを２５重量％含む組成になるよう原料粉末及びゾル液を調製して得られる複合体を使用した例で、沸騰水試験後の付着性は良好であり、耐久性、促進耐候性も良好であった。

実施例－２６～－３１は、接着層にポリシロキサンを含有した樹脂を使用し、光触媒層は、実施例－２６から－２８には（C－１）の微粒子酸化チタンを実施例－２９～－３１には（C－２）のチタニアゾルを使用し、複合化するゲルを形成させるためのゾル液の種類と量を変えたもので、触媒活性は良好で、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性がいずれも良好であった。ポリシロキサンを導入した樹脂が、アクリル－シリコン樹脂（実施例－２６、－２７、－２８）もしくはエポキシ－シリコン樹脂（実施例－２９、－３０）のいずれにおいても、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性は良好であった。ポリシロキサンを導入した樹脂が、アクリル樹脂（実施例－３１）でも良好なものが得られた。

実施例－３２、－３３にはポリエチレン製の網もしくはポリプロピレン製の管に担持した結果を示したが、光触媒活性、付着性及び耐久性の良好な物が得られた。

実施例－３２～－３５は、接着層にコロイダルシリカを含有した樹脂を使用したもので、触媒活性、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性は良好であった。特に、コロイダルシリカに、粒子径の微細な物（KS－２）を使用し、更に、コロイダルシリカを導入した樹脂が、アクリル－シリコン樹脂のエマルジョンの場合（実施例－３４、３５）、非常に良好な物が得られた。

実施例－２９では、光触媒層に硝酸酸性チタニアゾル（酸化チタン含有量１２重量％）と触媒化成製シリカゾル（商品名カタロイドSI－３０）及び日産化学

製アルミナゾル-200をpH1.5に調節して分散させ、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層用塗布溶液としディップ法で接着層及び光触媒層の厚さをそれぞれ0.5 μ m、0.3 μ mとした場合を示したが、付着性および耐久性は良好で、光触媒活性も膜厚が薄い割には高い値を示した。

光触媒層中のシリカゾルとアルミナゾルの合計の含有量を30重量%と減らしても（実施例-30）良好なものが得られた。

実施例-24～-35で得られた試料で、高温高湿下のブラックライトによる耐久性試験、沸騰水浸漬試験、サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験に掛けた試料を、再度光触媒活性を初期と同様の方法によりアセトアルデヒドの光分解量により調べたところ、いずれの試料についても初期のアセトアルデヒド分解量と全く同一の分解活性を示し、初期の光触媒活性を完全に維持していることが分かった。

以下の実施例36～53の組成及び性能試験結果を表4、表5に示した。

表 4

	担体 種類	接 着 層			光 触 媒 層							接着層 厚さ (μ)	光触媒 層厚さ (μ)
		種類	量+1	樹脂 溶液	酸化チタン 種類	量+2	Z-1 量+2	Z-2 量+2	Z-3 量+2	Z-5 量+2	Z-6 量+2		
実施例-36	TA	—	—	J-1	C-1	50	40	—	—	10	—	10	6
実施例-37	TB	—	—	J-1	C-1	40	40	—	—	20	—	10	6
実施例-38	TA	PS-1	15	J-1	C-1	40	10	—	—	10	—	7	7
実施例-39	TB	PS-1	30	J-1	C-1	25	—	—	—	50	—	7	3
実施例-40	TC	PS-1	45	J-2	C-1	20	30	10	10	30	—	3	3
実施例-41	TB	PS-1	10	J-2	C-1	25	50	—	10	15	—	5	3
実施例-42	TA	PS-2	20	J-2	C-1	40	30	10	—	10	10	3	1
実施例-43	TB	PS-2	30	J-8	C-1	40	20	10	—	20	10	0.6	0.2
実施例-44	TD	PS-2	45	J-7	C-2	50	20	—	10	20	—	5	3
実施例-45	TE	PS-2	10	J-1	C-2	50	20	10	—	—	20	6	6
実施例-46	TB	PS-2	20	J-8	C-2	25	30	25	—	—	20	5	3
実施例-47	TB	PS-3	30	J-6	C-2	60	10	10	—	15	5	3	3
実施例-48	TA	KS-1	10	J-3	C-1	30	20	10	—	35	5	10	6
実施例-49	TB	KS-1	20	J-4	C-1	50	30	10	—	5	5	5	3
実施例-50	TC	KS-2	30	J-3	C-1	20	30	10	—	30	10	5	3
実施例-51	TB	KS-2	40	J-4	C-2	30	40	20	—	10	—	3	3
実施例-52	TD	KS-2	20	J-3	C-2	60	20	—	—	20	—	5	3
実施例-53	TE	KS-2	30	J-3	C-2	20	40	—	10	30	—	5	2
比較例-5	TA	—	—	—	C-1	40	30	10	—	20	—	10	10
比較例-6	TB	PS-1	70	J-1	C-1	40	30	10	—	20	—	10	6
比較例-7	TA	KS-1	50	J-3	C-1	40	30	10	—	20	—	10	6
比較例-8	TB	PS-1	30	J-1	C-1	45	30	20	—	5	—	7	3

表 5

	光触媒 活性7セト アルデヒド	付 着 性		沸騰水 試験後 付着性	サンシャインウェザーメーター		全光線 透過率 %
		耐久性 試験前	耐久性 試験後		試験後の 表面状態	試験後の 付着性	
実施例-36	A	10 点	8 点	10点	A	8点	68
実施例-37	A	10	8	10	A	8	65
実施例-38	A	10	10	8	A	8	63
実施例-39	B	10	10	8	A	8	75
実施例-40	B	10	10	10	A	8	-*5
実施例-41	B	10	8	8	A	6	71
実施例-42	C	10	10	10	A	8	82
実施例-43	C	10	8	8	A	6	87
実施例-44	B	-*3	-*3	-*3	A	-*3	-*4
実施例-45	A	10	10	8	A	8	-*4
実施例-46	B	10	8	10	A	6	75
実施例-47	B	10	8	8	A	6	70
実施例-48	A	10	8	8	A	8	66
実施例-49	B	10	8	8	A	8	77
実施例-50	B	10	8	10	A	8	-*5
実施例-51	B	10	8	10	A	8	83
実施例-52	B	-*3	-*3	-*3	A	-*3	-*4
実施例-53	C	10	8	10	A	6	-*4
比較例-5	A	2	2	0	C	0	54
比較例-6	A	4	2	2	C	2	52
比較例-7	A	4	2	2	C	2	48
比較例-8	B	4	4	2	C	4	51

* 3 : 基盤目テープ法が使用できないため、粘着テープ面を実体顕微鏡で

観察したが光触媒層は付着していなかった

* 4 : 形状が異形であるため測定できず

* 5 : 基板が不透明なため測定できず

比較例－５は、接着層を設けなくて光触媒層を担持した場合で、光触媒層の付着性が全く無く、簡単に剝離してしまうばかりか、耐久性試験後のポリエステルフィルムの表面は、光触媒作用により劣化し、穴や亀裂が実体顕微鏡により観察された。

実施例－３６～－３７は、接着層にアクリル－シリコン樹脂を使用し、光触媒層として日本エアロジル社の微粒子酸化チタン P－２５を４０～５０重量％、（Z－１）に示すシリカゾルを４０重量％、アクリルシリコン樹脂エマルジョンを１０～２０重量％の組成になるよう原料粉末及びゾル液を調製して得られる複合体を使用した例で、沸騰水試験後の付着性は良好であり、耐久性、促進耐候性も良好であった。

実施例－３８～－４２は、接着層にポリシロキサンを含有したアクリル－シリコン樹脂を使用し、光触媒層には実施例－３６と同じ光触媒粉末を使用し、複合化するゲルを形成させるためのゾル液の種類と量を変えて使用したもので、触媒活性は良好で、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性がいずれも良好であった。ポリシロキサンを導入した樹脂がシリコン含有量３％のアクリル－シリコン樹脂（実施例－３８、３９）、もしくはシリコン含有量１０％のアクリル－シリコン樹脂（実施例－４０、４１、４２）のいずれにおいても、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性は良好であった。

実施例－４４、－４５にはポリエチレン製の網もしくはポリプロピレン製の管に担持した結果を示したが、光触媒活性、付着性及び耐久性の良好な物が得られた。

ポリシロキサンを導入した樹脂が、エポキシ－シリコン樹脂（実施例－４３、４６）、もしくはポリエステル樹脂（実施例－４４）、アクリル樹脂（実施例－４７）でも良好なものが得られた。

これに対し、比較例－６に示したように、接着層にポリシロキサンを含有したアクリル－シリコン樹脂を使用しても、ポリシロキサンの含有量が７０重量％となると、光触媒層が接着しなくなり剝離してしまった。

実施例－４８～－５３は、接着層にコロイダルシリカを含有した樹脂を使用したもので、触媒活性、沸騰水試験後の付着性、耐久性、促進耐候性は良好であった。特に、コロイダルシリカに、粒子径の微細な物（ＫＳ－２）を使用し、更に、コロイダルシリカを導入した樹脂が、アクリル－シリコンエマルジョン樹脂の場合（実施例－５０、～５３）、非常に良好な物が得られた。

これに対し、接着層中のコロイダルシリカの含有量が、５０重量％と多くした場合（比較例－７）、付着性及び耐久性が急激に悪くなった。

実施例－４４～－４７では、光触媒層に日本エアロジル社の微粒子酸化チタン（Ｐ－２５）に代えて、硝酸酸性チタニアゾル（酸化チタン含有量１２重量％）と触媒化成製シリカゾル（商品名カタロイドＳＩ－３０）及び日産化学製アルミナゾル－２００、または日本曹達製ジルコニアゾルをＰＨ１．５に調節して分散させ、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層用塗布溶液としバーコート法で接着層及び光触媒層を設けた場合を示したが、付着性および耐久性は良好で、光触媒活性も膜厚が薄い割には高い値を示した。

光触媒層中のアクリル－シリコン樹脂エマルジョンとシランカップリング剤の合計の含有量を２０重量％と減らしても（実施例－４７）良好なものが得られたが、５重量％まで減らすと（比較例－８）、アクリル－シリコンエマルジョン樹脂を添加しても付着性、耐久性は急激に低下した。

実施例－３６～－５３で得られた試料で、高温高湿下のブラックライトによる耐久性試験、沸騰水浸漬試験、サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験に掛けた試料を、再度光触媒活性を初期と同様の方法により

アセトアルデヒドの光分解量により調べたところ、いずれの試料についても初期のアセトアルデヒド分解量と全く同一の値を示し、初期の光触媒活性を完全に維持していることが分かった。

実施例－５４

実施例４２に使用したものと同一の方法により酸化チタン光触媒構造体の試料を作成し、その試料を使用して抗菌性の評価を行った。

その結果、光を照射しない暗所においたものでは大腸菌の生存率が１時間後で９２％、２時間後で９１％、３時間後で９１％であったのに対して、ブラックライトの光を照射したものでは１時間後の生存率が５２％、２時間後で２９％、３時間後で１１％であった。また、蛍光灯の光を照射したもののでも大腸菌の生存率は、１時間後で７６％、２時間後で５４％、３時間後で２２％であり、暗所においた光触媒構造体の試料に比べて高い抗菌性を示した。

光触媒の塗布液に使用するシリコン化合物としては次のものを使用した。

(Ｓ－１) テトラエトキシシラン (和光純薬製試薬特級) の５重量％エタノール溶液

(Ｓ－２) テトラメトキシシラン (信越化学製) の５重量％エタノール溶液

(Ｓ－３) メチルトリエトキシシラン (和光純薬製試薬特級) の５重量％エタノール溶液

(Ｓ－４) トリ (β -メトキシエトキシ) ビニルシラン (日本ユニカー社製：商品名：Ａ－１７２) の５重量％エタノール溶液

(Ｚ－１) から (Ｚ－３) に示すゾル溶液、及びシリコン化合物溶液中に酸化チタン光触媒の粉末もしくはゾル液を、使用原料や添加物の種類に応じてｐＨ１．５～９の適当な範囲に調節し、溶媒として水または水－エタノールの混合溶媒で分散させ、所定量の界面活性剤を加えて光触媒層形成用塗布液とした。得られた光触媒層の塗布液に含まれる成分の含有量、塗布液調製直後及び密栓して９０

日経過後の粘度、粒子の沈降状態をまとめて表 6 に示した。

表 6

実施例	光触媒		金属酸化物		シリコン化合物		初期状態		90日経過後	
	種類・含有量 ^{*1}	wt%	種類・含有量 ^{*1}	wt%	種類・含有量 ^{*1}	wt%	粘度・沈降		粘度・沈降	
		wt%		wt%		wt%	cP	%	cP	%
5 5	C-1	20	Z-1	20	S-1	1	31	100	43	90
5 6	C-1	10	Z-1	20	S-1	1	14	"	16	85
5 7	C-1	5	Z-1	5	S-1	0.2	3	"	4	95
5 8	C-2	30	Z-1	10	S-1	2	33	"	37	100
5 9	C-2	10	Z-1	10	S-3	0.1	7	"	9	100
			Z-2	0.3						
6 0	C-2	2	Z-1	2	S-3	0.01	1	"	1	100
			Z-2	0.05						
6 1	C-1	0.5	Z-1	0.5	S-2	0.02	1	"	1	95
6 2	C-1	0.1	Z-1	0.1	S-2	0.002	1	"	1	95
6 3	C-1	3	Z-1	6	S-1	0.2	2	"	2	90
	C-2	3	Z-3	0.2						
6 4	C-3	5	Z-1	7	S-4	0.2	3	"	5	95
6 5	C-3	1	Z-1	2	S-3	0.04	2	"	2	100
6 6	C-3	0.2	Z-1	0.2	S-1	0.01	1	"	1	100
比較例										
9	C-1	5	Z-1	5	—		3	100	12	45
1 0	C-2	30	Z-1	10	—		33	"	430	55
1 1	C-2	10	Z-1	10	—		7	"	23	65
			Z-2	0.3	—					
1 2	C-3	5	Z-1	7	—		3	"	9	50
1 3	C-3	1	Z-1	2	—		2	"	3	60

注) 粒子の沈降は、塗布液の全体積に占める沈降部分の体積が占める割合で示した。

* 1 : 乾燥後の塗布液に占める重量百分率で示した。

実施例－５５～－５７は、光触媒に酸化チタン粉末（Ｐ－２５）を使用した例で、微量のシリコン化合物の添加で９０日経過後の光触媒塗布液の安定性が非常に良くなった。

実施例－５８～－６０は、光触媒に硝酸酸性チタニアゾルを使用し、更に実施例－５９、－６０では複合化する金属酸化物のゾルとしてシリカゾルとアルミナゾルを併用しシリコン化合物としてメチルトリエトキシシランを使用したものである。これによりこの塗布液を使用して成膜したコート品の耐沸騰水性、特に水道水中での耐沸騰水性が格段に向上したものとすることが可能となった。実施例－６１、－６２は、シリコン化合物としてテトラメトキシシランを使用したもので、添加量は少なくとも液の安定性を維持する効果を出すことが可能であった。

実施例－６３は、光触媒として粉末状の酸化チタン（Ｐ－２５）と硝酸酸性チタニアゾルを併用したもので、複合化する金属酸化物ゾルとしてはシリカゾルとジルコニアゾルを併用し、テトラメトキシシランを添加することで塗布液の安定性と粒子の沈降性が良いものとすることができた。

実施例－６４～－６６は、シリコン化合物の種類を変えて塗布液を調製したもので、いずれも所定の添加量により安定な塗布液となっていた。

これに対し、比較例－９～－１３では、いずれもシリコン化合物を添加していないため、９０日経過後には塗布液の粘度が極端に増加したり、粒子の沈降が必ず起きたりして塗布液として使用する場合、成膜条件のコントロールが困難で一定品質の光触媒コート品を得ることはできなかった。

<実施例６７～７１>

実施例－５５～－５９で調製した光触媒塗布液を使用して、光触媒コート品を下記の担体を使用して作成した。担体の材料としては、次のものを使用した。

(ＳＡ) プライマー処理ポリエステルフィルム

(ＳＢ) ソーダライム製ガラス板

(ＳＣ) 金属アルミニウム板

(ＳＤ) 高密度ポリエチレン製網

(糸の太さ 0.2 mm、網目の開き 0.6 mm)

(ＳＥ) ポリプロピレン製管 (内径 30 mm、外径 36 mm)

接着層は、厚さを 2 ミクロン以下にする時や担体形状が平板以外の時はディッピング法で、担体が平板で厚さを 2 ミクロン以上にする時は、バーカーアプリーターにより形成した。接着層の乾燥は、担体の材質が、(ＳＤ)、(ＳＥ)の場合 80℃で、それ以外は 120℃で行った。光触媒層は、厚さを 2 ミクロン以下にする時や担体形状が平板以外の時は、ディッピング法で、担体が平板で厚さを 2 ミクロン以上にする時は、バーコーターで形成した。光触媒層の乾燥は、接着層を乾燥するのと同じ温度で行った。以下、上記材料の種類や量、塗布膜の厚さ、成膜方法等を変えた実施例および比較例の光触媒担持構造体の性能について表 7 及び表 8 にまとめて記述する。

表 7

実施例	担体 種類	接着層塗布液			光触媒層塗布液				接着層 厚さ (μ)	光触媒層 厚さ (μ)
		種類	量*1	樹脂 溶液	酸化チタン 種類	量*2	Z-1 量*2	Z-2 量*2		
実施例67	SA	PS-1	10	J-1	C-1	20	20	—	3	3
実施例68	SA	PS-1	5	J-1	C-1	2	0	—	1	3
実施例69	SC	PS-1	20	J-2	C-1	5	5	—	4	2
実施例70	SD	PS-2	20	J-2	C-2	30	10	—	5	3
実施例71	SE	PS-2	30	J-2	C-2	10	10	0.3	4	2

* 1 : 塗布液中の樹脂固形分の濃度

* 2 : 塗布液中の固形分としての濃度

表 8

実施例	光触媒 活性 7セトアルデヒド	付着性		沸騰水 試験後 付着性	サンシャインウェザーメーター		全光線 透過率 %
		耐久性 試験前	耐久性 試験後		試験後の 表面状態	試験後の 付着性	
実施例67	A	1 0	1 0	— * 6	A	1 0	6 3
実施例68	A	1 0	1 0	— * 6	A	1 0	7 5
実施例69	B	1 0	1 0	— * 6	A	1 0	— * 5
実施例70	B	1 0	1 0	— * 6	A	— * 3	— * 4
実施例71	B	1 0	1 0	1 0	A	1 0	8 2

* 3 : 基盤目テープ法が使用できないため、粘着テープ面を実体顕微鏡で観察し

たが、光触媒層は付着していなかった。

* 4 : 形状が異常であるため測定できず。

* 5 : 基板が不透明なため測定できず。

* 6 : 評価していない。

実施例－６７～－７１で得られた試料で、高温高湿下のブラックライトによる耐久性試験、沸騰水浸漬試験、サンシャインカーボンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験に掛けた試料を、再度光触媒活性を初期と同様の方法によりアセトアルデヒドの光分解量により調べたところ、いずれの試料についても初期のアセトアルデヒド分解量と全く同一の値を示し、初期の光触媒活性を完全に維持していることが分かった。

実施例－７２

実施例６７に使用したものと同一の方法により酸化チタン光触媒構造体の試料を作成し、その試料を使用して前記の方法により抗菌性の評価を行った。その結果、光を照射しない暗所においたものでは大腸菌の生存率が１時間後で９２％、２時間後で９１％、３時間後で９１％であったのに対して、ブラックライトの光を照射したものでは１時間後の生存率が５２％、２時間後で２９％、３時間後で１１％であった。また、蛍光灯の光を照射したものでも大腸菌の生存率は、１時間後で７６％、２時間後で５４％、３時間後で２２％であり、暗所においた光触媒構造体の試料に比べて高い抗菌性を示した。

<実施例７３> 粘着加工フィルム

シリコン含量３重量％のアクリル－シリコン樹脂を２５重量％含有するキシレン－イソプロパノール（５０／５０）溶液に、ポリシロキサン〔コルコート（株）製メチルシリケート５１〕をアクリル－シリコン樹脂に対して３０重量％、及び硬化剤（シランカップリング剤）をアクリル－シリコン樹脂に対して５重量％混合して得た接着層溶液を、メチルエチルケトン溶媒で固形分含有量１０重量％になるよう希釈した。

この希釈溶液を（株）康井精機製マイクログラビアコーター（７０ｃｍ幅）により、東洋紡（株）製ポリエステルフィルム（コスモシャイン５０μｍ）Ａ４１００に、乾燥膜厚が１μになるように毎分１５ｍの速度、乾燥ゾーンの温度１３

次にこの接着層を形成させたポリエステルフィルムに、光触媒層として酸化チタン含有量20重量%の硝酸酸性チタニアゾルを、酸化珪素含有量20%の硝酸酸性シリカゾル中に界面活性剤の存在下分散させた後、イオン交換水-エタノール(50/50)で希釈して、固形分含有量10重量%の光触媒層の塗布液とした溶液を使用して接着層と同様にグラビア印刷を行い、乾燥膜厚1 μ の光触媒層を形成させたポリエステルフィルムを得た。

次いで、この光触媒担持構造体としたポリエステルフィルムの光触媒を塗布していない面に、同様にしてグラビア印刷法により市販のアクリル系粘着剤に、住友大阪セメント(株)製熱線遮蔽コーティング剤STS-500を固形分として5%になるよう添加混合した溶液を塗布した。この粘着剤塗布フィルムはグラビア印刷機の乾燥ゾーンで乾燥し巻き取る際に、東洋紡(株)製ポリプロピレンフィルム(パイレンフィルム-OT20 μ m)P-2161をラミネートして巻き取り、粘着加工された貼り付け用フィルムとした。

このフィルムは自動車窓ガラス、一般家庭の窓ガラス、医療施設の窓ガラスなどに貼る粘着剤付きフィルムとして、その抗菌、防汚、消臭作用を活用できる上に、ガラスの破損時の飛散防止フィルムとしても利用することができた。

実施例74 板ガラス

5cm \times 5cmに切りだした厚さ1mmのソーダライムガラスに、シリコン含量3重量%のアクリル-シリコン樹脂を25重量%含有するキシレン-イソプロパノール(50/50)溶液にポリシロキサン(コルコート(株)製メチルシリケート51)をアクリル-シリコン樹脂に対して30重量%混合した溶液をNo. 7のバーコーターで塗布し100 $^{\circ}$ Cで60分乾燥して接着層とした。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量20重量%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量20%の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じくNo. 7のバーコーターで上記接着層の表面に塗布し、100 $^{\circ}$ Cで60分乾燥して光触媒担持ガラスとし

た。(Sample. 1)

実施例 7 5 ガラス繊維紙

実施例 7 4 で使用した接着層溶液をキシレン-イソプロパノール (50/50) 溶液で固形分含有量 5 重量%になるよう希釈した。この希釈溶液にオリベスト (株) 製 E-ガラス製ガラス繊維紙 SAS-030 (目付け重量 30 g/m²) を浸漬し引き上げて静置後、100℃で120分乾燥してガラス繊維紙の表面に接着層を形成させた。次にこの接着層を形成させたガラス繊維紙を、実施例 7 4 で使用した光触媒層の塗布溶液をイオン交換水で10重量%に希釈した溶液に浸漬し引き上げて同様に100℃で120分乾燥して光触媒担持ガラス繊維紙とした。(Sample. 2)

実施例 7 6 眼鏡レンズ

(株) ニコン製眼鏡用レンズ PCポインタールコートTC (+) 1.00S 0.00 65mmΦ に、シリコン含量3重量%のアクリル-シリコン樹脂を10重量%含有するキシレン-イソプロパノール (50/50) 溶液にポリシロキサン (コルコート (株) 製メチルシリケート51) をアクリル-シリコン樹脂に対して20重量%混合し調製した溶液を使用して、実施例 7 5 と同様な浸漬法により接着層を形成させ、100℃で20分乾燥した。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量5%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量5%の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じく浸漬法により上記接着層の表面に光触媒層を塗布し、100℃で20分乾燥して光触媒コート眼鏡用レンズとした。(Sample. 3)

実施例 7 7 ポリ塩化ビニル壁紙

5cm×5cmに切りだした厚さ1mmの(株)サンゲツ製SG5328ポリ

塩化ビニル壁紙に、シリコン含量 3 重量%のアクリル-シリコン樹脂を 25 重量%含有するキシレン-イソプロパノール (50/50) 溶液にポリシロキサン (コルコート (株) 製メチルシリケート 51) をアクリル-シリコン樹脂に対して 30 重量%混合した溶液を No. 7 のバーコーターで塗布し 100℃で 20 分乾燥して接着層とした。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量 20 重量%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量 20%の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じく No. 7 のバーコーターで上記接着層の表面に塗布し、100℃で 20 分乾燥して光触媒担持壁紙を得た。(Sample. 4)

実施例 78 ポリエステルフィルム

実施例 77 で使用した接着層溶液をキシレン-イソプロパノール (50/50) 溶液で固形分含有量 25 重量%になるよう希釈した。この希釈溶液を (株) 康井精機製マイクログラビアコーター (70 cm 幅) により、東洋紡 (株) 製ポリエステルフィルム (コスモシャイン) A4100 に、乾燥膜厚が 3 μ になるように毎分 10 m の速度乾燥ゾーンの温度 130℃でグラビア印刷した。次にこの接着層を形成させたポリエステルフィルムに、実施例 77 で使用した光触媒層の塗布溶液を使用して同様にグラビア印刷を行い、乾燥膜厚 3 μ の光触媒層を形成させたポリエステルフィルムを得た。(Sample. 5)

実施例 79 パソコンディスプレイ保護フィルター

シリコン含有量 20 重量%のアクリル-シリコン樹脂を 20 重量%含有するキシレン溶液にポリシロキサン (コルコート (株) 製メチルシリケート 51) をアクリル-シリコン樹脂に対して 30 重量%混合し、イソプロパノール溶液で固形分として 20 重量%になるように希釈した溶液に、(株) 東レ製 VDT フィルター-E-filter III を浸漬し引き上げて 100℃で 20 分間乾燥して接着層とした。次にこの接着層を形成させた VDT 保護フィルターを、実施例 77 で使

用した光触媒層の塗布溶液をイオン交換水で固形分含有量10重量%になるよう希釈した溶液に浸漬し引き上げて同様に100℃で20分間乾燥して光触媒コートVDTフィルターを得た。(Sample. 6)

実施例80 電話機ケース

実施例77で使用した接着層溶液をキシレン-イソプロパノール(50/50)溶液を使用して固形分含有量20重量%になるよう希釈した。この希釈溶液を岩田塗装機工業(株)製スプレーガンWIDER 88型で(株)日立製作所製HIT-1型電話機のケースにスプレー塗装した。100℃で20分間乾燥後、実施例1で使用した光触媒層の溶液をイオン交換水で固形分含有量8重量%になるよう希釈した溶液を使用して、同様にスプレー塗装した。100℃で20分間乾燥して、光触媒を担持した電話機ケースを得た。(Sample. 7)

実施例81 眼鏡レンズ

(株)ニコン製眼鏡用レンズNL70HCCTc(+).00S0.00(70mmΦ)に、シリコン含量3重量%のアクリル-シリコン樹脂を10重量%含有するキシレン-イソプロパノール(50/50)溶液にポリシロキサン(コルコート(株)製メチルシリケート51)をアクリル-シリコン樹脂に対して20重量%混合し調製した溶液を使用して、実施例79と同様な浸漬法により接着層を形成させ、100℃で20分乾燥した。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量15%の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量15%の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じく浸漬法により上記接着層の表面に光触媒層を塗布し、100℃で20分乾燥して光触媒コート眼鏡用レンズを得た。(Sample. 8)

実施例82 カーテン

川島織物（株）製カーテン生地ホスピア（学校、病院用）を7 cm×7 cmに切り出し、シリコン含有量3重量%のエポキシ-シリコン樹脂を15重量%キシレン/イソプロパノール（50/50）溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート51）をアクリル-シリコン樹脂に対して20重量%混合した溶液に含浸し引き上げて80℃で120分間乾燥した。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量10重量%のアンモニアアルカリ製チタニアゾルを、酸化珪素含有量10重量%のシリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させた光触媒層の中に、前記接着層を形成させたカーテン生地を含浸させ引き上げて80℃で120分間乾燥し、光触媒担持カーテン生地とした。（Sample. 9）

実施例 8 3 不織布

日清紡（株）製コットン不織布（商品名 オルコス）の未晒品（目付重量50 g/m²）を7 cm×7 cmに切り出し、シリコン含有量3重量%のアクリル-シリコン樹脂を25重量%キシレン/イソプロパノール（50/50）溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート51）をアクリル-シリコン樹脂に対して30重量%混合した溶液を、岩田塗装機工業（株）製スプレーガンWIDER 88型を使用して、スプレー塗布した。100℃で30分乾燥後、実施例 8 2 で使用した光触媒層の溶液を使用して同様に塗布し、100℃で30分乾燥して手術着、テーブルクロス、便座カバー、障子紙、育苗シート、食品包装材料等に好適な光触媒担持コットン不織布を得た。（Sample. 10）

実施例 8 4 傘用プリントポリエステル生地

市販の傘に使用されているプリントポリエステル生地を使用して、実施例 8 3 と同一の方法により、接着層と光触媒層を塗布した。光触媒層を担持したプリントポリエステル生地は生地の柄や風合いに殆ど変化のないものであった。（Sample. 11）

実施例 8 5 壁紙（織物クロス）

（株）サンゲツ製織物無地壁紙 S G 6 7 5 8 を使用して、実施例 8 3 と同一の方法により、接着層と光触媒層を塗布した。光触媒層を担持した織物壁紙は生地
の風合いを殆ど損なうことのない良好な担持体であった。（S a m p l e . 1 2
）

実施例 8 6 アルミサッシ

7 c m × 7 c m に切りだしたアルミサッシの板に、シリコン含量 3 重量 % のア
クリル-シリコン樹脂を 2 5 重量 % 含有するキシレン-イソプロパノール（5 0
／ 5 0 ）溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート 5 1 ）を
アクリル-シリコン樹脂に対して 3 0 重量 % 混合した溶液を N o . 7 のパーコー
ターで塗布し 1 0 0 ° C で 6 0 分乾燥して接着層とした。室温下放冷後、光触媒
層として酸化チタン含有量 2 0 重量 % の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量
2 0 % の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布
溶液とした。この溶液を使用して、同じく N o . 7 のパーコーターで上記接着層の
表面に塗布し、1 3 0 ° C で 1 0 分乾燥して光触媒担持のアルミ板とした。（S a
m p l e . 1 3 ）

実施例 8 7 ステンレス板

実施例 8 6 で使用した接着層溶液をキシレン-イソプロパノール（5 0 ／ 5 0
）溶液で固形分含有量 5 重量 % になるよう希釈した。この希釈溶液に S U S 3 1
6 製ステンレス板（厚さ 0 . 2 m m ）を 7 c m × 7 c m に切りだした試料を浸漬
し引き上げて静置後、1 2 0 ° C で 2 0 分乾燥してステンレス板の表面に接着層を
形成させた。次にこの接着層を形成させたステンレス板を、実施例 8 6 で使用
した光触媒層の塗布溶液をイオン交換水で 1 0 重量 % に希釈した溶液に浸漬し引
き上げて同様に 1 2 0 ° C で 2 0 分乾燥して光触媒担持ステンレス板とした。（S
a m p l e . 1 4 ）

実施例 8 8 ブリキ板

シリコン含有量 20 重量%のアクリル-シリコン樹脂を 20 重量%含有するキシレン溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート 51）をアクリル-シリコン樹脂に対して 30 重量%混合し、イソプロパノール溶液で固形分として 20 重量%になるよう希釈した溶液に、7 cm×7 cmに切りだした厚さ 0.1 mmのブリキ板を浸漬し、引き上げて 100℃で 60 分乾燥して接着層とした。次にこの接着層を形成させたブリキ板を、実施例 86 で使用した光触媒層の塗布溶液をイオン交換水で 10 重量%に希釈した溶液に浸漬し引き上げて同様に 100℃で 60 分乾燥して、光触媒担持ブリキ板とした。（Sample, 15）

実施例 8 9 ブラインド

立川ブラインド工業（株）製のブラインド「シルキーカーテン」（スラット幅 15 mmタイプ）T-12（ホワイト）の幅 800 mm高さ 700 mmのスラットを取り外し、シリコン含有量 3 重量%のアクリル-シリコン樹脂を 25 重量%含有するキシレン-イソプロパノール（50/50）溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート 51）をアクリル-シリコン樹脂に対して 30 重量%混合した溶液を、岩田塗装機工業（株）製スプレーガー WIDER 88 型でスプレー塗布した。120℃で 20 分乾燥後、実施例 86 で使用した光触媒層の溶液をイオン交換水で固形分含有量 8 重量%になるよう希釈した溶液を使用して、同様にスプレー塗装した。120℃で 20 分間乾燥して光触媒を担持したブラインドを得た。（Sample, 16）

実施例 9 0 プリント合板

7 cm×7 cmに切りだした永大産業（株）製ネオウッド（2.5 mm厚）プリント合板に、シリコン含量 3 重量%のアクリル-シリコン樹脂を 25 重量%含

有するキシレン-イソプロパノール（５０／５０）溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート５１）をアクリル-シリコン樹脂に対して３０重量％混合した溶液をＮｏ．７のバーコーターで塗布し１００℃で３０分乾燥して接着層とした。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量２０重量％の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪素含有量２０％の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じくＮｏ．７のバーコーターで上記接着層の表面に塗布し、１００℃で３０分乾燥して光触媒担持プリント合板とした。（Sample. 17）

実施例 9 1 合成木材

実施例 9 0 で使用した接着層溶液をキシレン-イソプロパノール（５．０／５．０）溶液で固形分含有量５重量％になるよう希釈した。この希釈溶液に積水化学工業（株）製エスロンネオランバー F F U - 5 0 を 7 c m × 7 c m × 7 c m に切り出した木材を浸漬し引き上げて静置後、１００℃で１２０分乾燥して合成木材の表面に接着層を形成させた。次にこの接着層を形成させた合成木材を、実施例 9 0 で使用した光触媒層の塗布溶液をイオン交換水で１０重量％に希釈した溶液に浸漬し引き上げて、同様に１００℃で１２０分乾燥して光触媒担持合成木材とした。（Sample. 18）

実施例 9 2 木製ドア

大建工業（株）製屋内用木製ドア彫刻ドア 3 8 型 R C 0 2 0 2 - 1 R 6 （オーク柄）を 7 c m × 7 c m の大きさに切り出し、シリコン含量３重量％のアクリル-シリコン樹脂を１０重量％含有するキシレン-イソプロパノール（５０／５０）溶液にポリシロキサン（コルコート（株）製メチルシリケート５１）をアクリル-シリコン樹脂に対して２０重量％混合し調製した溶液を使用して、実施例 9 1 と同様な浸漬法により接着層を形成させ、１００℃で２０分乾燥した。室温下放冷後、光触媒層として酸化チタン含有量５％の硝酸酸性チタニアゾルを酸化珪

素含有量 5 % の硝酸酸性シリカゾル中に、界面活性剤の存在下分散させ光触媒層の塗布溶液とした。この溶液を使用して、同じく浸漬法により上記接着層の表面に光触媒層を塗布し、100℃で20分乾燥して光触媒コート木製ドア材とした。(Sample. 19)

<光触媒活性の評価> Sample. 1～19の試料を使用して、光触媒活性の評価を行い、表9に示す結果を得た。

表 9

	全光線 透過率	アセトアルデヒド 分解活性	サラダ油 分解活性	抗菌活性	初期 付着性	耐久性
	%				点	点
Sample 1	85	A	A	A	10	10
Sample 2	65	B	A	—	超音波洗 浄10分 重量減少 5%以下	同左
Sample 3	90	B	B	A	10	10
Sample 4	—	B	A	A	10	10
Sample 5	90	A	A	A	10	10
Sample 6	—	B	A	A	10	10
Sample 7	—	B	A	A	10	10
Sample 8	95	B	B	A	10	10

表 9 (続き)

	全光線 透過率	7セトアルデヒド 分解活性	サラダ油 分解活性	抗菌活性	初期 付着性	耐久性
Sample 9	—	A	A	A	* 1	* 1
Sample 10	—	A	A	A	* 1	* 1
Sample 11	—	B	A	A	* 1	* 1
Sample 12	—	B	A	A	* 1	* 1
Sample 13	—	A	A	A	1 0	1 0
Sample 14	—	B	A	A	1 0	1 0
Sample 15	—	A	A	A	1 0	1 0
Sample 16	—	B	A	B	8	8
Sample 17	—	B	A	A	8	8
Sample 18	—	A	A	A	1 0	1 0
Sample 19	—	A	A	A	1 0	1 0

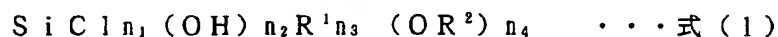
* 1 : 蒸盤目テープ法が使用できないため、粘着テープ面を走査型電子顕微鏡により観察したが、光触媒層の付着はなかった。

産業上の利用可能性：

以上のように、本発明の光触媒担持構造体は、高い光触媒活性を有し、しかも劣化しにくい耐久性の高い光触媒を担持したガラス、プラスチック、金属材料、布帛、木材および木質材料を、抗菌、脱臭、防汚等を目的として、レンズ、各種窓ガラス、粘着フィルム、化粧シート、壁紙、カーテン、ブライトド等の各種建築材料やインテリア製品など、幅広い応用分野の製品に適用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有する光触媒を担持した構造体において、接着層が、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、コロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂、又は式(1)



〔式中、 R^1 は(アミノ基、カルボキシル基、または塩素原子で置換されてもよい)炭素数1～8のアルキル基、 R^2 は、炭素数1～8のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、 n_1 は0から2の整数を表し、 n_2 及び n_3 は0から3の整数を表し、 n_4 は2から4の整数であり、かつ $n_1+n_2+n_3+n_4=4$ を示す。〕で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂であり、光触媒層が、金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルを25～95%含有する光触媒粒子複合体であることを特徴とする光触媒担持構造体。

2. 接着層のシリコン変性樹脂が、アクリル-シリコン樹脂である請求項1記載の光触媒担持構造体。

3. 接着層が、ポリシロキサンを含有する樹脂で、ポリシロキサンが、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ のアルコキシ基を少なくとも1個有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであることを特徴とする請求項1記載の光触媒担持構造体。

4. 接着層が、ポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

5. 接着層が、コロイダルシリカを含有する樹脂で、コロイダルシリカの粒子径が、10 nm以下であることを特徴とする請求項1記載の光触媒担持構造体。

6. 接着層が、コロイダルシリカを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする請求項1、2又は5記載の光触媒担持構造体。

7. 光触媒層中の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルが、150℃で乾燥後の比表面積が100 m²/g以上である多孔性の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルであり、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ニオブウム、タンタラム、タングステン、錫の中から選ばれた1種もしくは2種以上の金属の酸化物ゲルもしくは水酸化物のゲルからなるものであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

8. 光触媒層は、2種以上の金属の酸化物ゲルもしくは水酸化物ゲルと光触媒からなる光触媒複合体であり、20℃での導電率が200 μS/cmを示す沸騰水中に15分間浸漬した後のJIS K5400に規定された碁盤目テープ法による付着性が評価点数6点以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

9. 光触媒層が、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオブウムの中から選ばれた1種もしくは2種以上の金属と珪素とからなり、150℃で乾燥後の比表面積が50 m²/g以上である多孔性の酸化物もしくは水酸化物のゲルと、光触媒からなる光触媒複合体であることを特徴とする請求項8に記載の光触媒担持構造体。

10. 光触媒層が、シリコン変性樹脂あるいはシラン化合物を10～50重量%、金属の酸化物もしくは水酸化物のゲルを固形分として15～85重量%、及び

光触媒を 5 ～ 75 重量% 含むものである光触媒複合体であり、20℃での導電率が $200 \mu S / cm$ を示す沸騰水中に 15 分間浸漬した後の J I S K 5 4 0 0 に規定された碁盤目テープ法による付着性が評価点数 6 点以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

11. 光触媒層に含まれるシリコン変性樹脂あるいはシラン化合物が、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、または、シランカップリング剤であることを特徴とする請求項 10 に記載の光触媒担持構造体。

12. 接着層の厚さが、 $0.1 \mu m$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

13. 光触媒層の厚さが、 $0.1 \mu m$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

14. 接着層と光触媒層の合計の波長 550 nm の光の全光線透過率が 70 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

15. 光触媒担持構造体が、紫外線強度 $3 mW / cm^2$ のブラックライトの光を温度 40℃、相対湿度 90 % のもとで 500 時間照射した後に、J I S K 5 4 0 0 の碁盤目テープ法による付着性が評価点数 6 点以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の光触媒担持構造体。

16. 光触媒層とガラスとの間に接着層を設けた構造を有し、接着層及び光触媒層は、請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載するものを使用するものであることを特徴とする光触媒を担持したガラス。

17. 担体形状が、板状、管状、球状または繊維状であることを特徴とする請求項16記載の光触媒を担持したガラス。

18. 請求項16または17項記載の光触媒を担持したガラスを少なくとも一部に用いたインテリア製品。

19. 請求項16または17項記載の光触媒を担持したガラスを用いた眼鏡またはガラスレンズ。

20. 光触媒層とプラスチック成形体との間に接着層を設けた構造を有し、接着層及び光触媒層は請求項1～15のいずれかに記載するものを使用するものであることを特徴とする光触媒を担持したプラスチック成形体。

21. 形状が、板状、管状、球状、繊維状、フィルム状であることを特徴とする請求項20に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体。

22. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体を少なくとも一部に用いた建築資材。

23. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体を少なくとも一部に用いたインテリア製品。

24. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体を少なくとも一部に用いた電気機器。

25. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体を少

なくとも一部に用いた家具。

26. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチック成形体を少なくとも一部に用いた玩具。

27. 請求項20または21に記載の光触媒を担持したプラスチックフィルムの裏面に粘着剤を塗布して得られる粘着フィルム。

28. 光触媒層と担体との間に接着層を設けた構造を有し、接着層及び光触媒層は請求項1～13または15のいずれかに記載するものを使用するものであることを特徴とする光触媒担持布帛。

29. 請求項28に記載の光触媒を担持した布帛を少なくとも一部に用いた家具ならびに家庭用品。

30. 請求項28に記載の光触媒を担持した布帛を少なくとも一部に用いたインテリア製品。

31. 請求項28に記載の光触媒を担持した布帛を少なくとも一部に用いた玩具。

32. 光触媒層と金属との間に接着層を設けた構造を有し、接着層及び光触媒層は請求項1～13または15のいずれかに記載するものを使用するものであることを特徴とする光触媒を担持した金属。

33. 担体形状が、板状、管状、球状、繊維状、シート状であることを特徴とする請求項32に記載の光触媒を担持した金属。

34. 請求項32または33に記載の光触媒を担持した金属を少なくとも一部に用いた建築資材。

35. 請求項32または33に記載の光触媒を担持した金属を少なくとも一部に用いたインテリア製品。

36. 請求項32または33に記載の光触媒を担持した金属を用いたサッシ。

37. 請求項32または33に記載の光触媒を担持した金属を用いたブラインド。

38. 光触媒層と木材および木質材料との間に接着層を設けた構造を有し、接着層及び光触媒層は、請求項1～13または15のいずれかに記載するものからなるものであることを特徴とする光触媒を担持した木材および木質材料。

39. 担体形状が、板状、柱状、球状またはシート状であることを特徴とする請求項38に記載の光触媒を担持した木材および木質材料。

40. 請求項38または39に記載の光触媒を担持した木材および木質材料を少なくとも一部に用いた内装材。

41. 請求項38または39に記載の光触媒を担持した木材および木質材料を少なくとも一部に用いたインテリア製品。

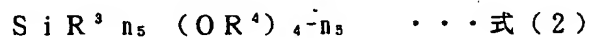
42. 請求項38または39に記載の光触媒を担持した木材および木質材料を用いた木工品。

43. 請求項38または39に記載の光触媒を担持した木材および木質材料を用

いた家具。

44. シリコン化合物を0.001～5重量%、金属の酸化物および／または水酸化物のゾルを固形分として0.1～30重量%、並びに光触媒粉末および／またはゾルを固形分として0.1～30重量%含有することを特徴とする光触媒塗布液。

45. シリコン化合物が、一般式(2)



〔但し、式中、 R^3 は、(アミノ基、塩素原子、もしくはカルボキシル基で置換されてもよい)炭素数1～8のアルキル基を表し、 R^4 は炭素数1～8のアルキル基またはアルコキシ基で置換された炭素数1～8のアルキル基を表し、 n_5 は0, 1, 2, 3のいずれかの数を表す。〕で表されるアルコキシシラン類またはそれらの加水分解生成物の1種または2種以上であることを特徴とする請求項44に記載の光触媒塗布液。

46. 金属の酸化物および／または水酸化物のゾルが、珪素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ニオブウム、タンタラム、マグネシウム、タングステンおよび錫からなる群から選ばれた金属の酸化物および／または水酸化物のゾルで、150℃で乾燥後の比表面積が50m²/g以上のゾルからなるものであることを特徴とする請求項44に記載の光触媒塗布液。

47. シリコン化合物が、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランおよびそれらの加水分解生成物からなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項44に記載の光触媒塗布液。

48. 光触媒層と担体との間に接着層を設けた光触媒担持構造体を製造するためのコーティング剤において、(1) 担体の上に塗布する接着層の塗布液として、シリコン含有量2～60重量%のシリコン変性樹脂、ポリシロキサンを3～60重量%含有する樹脂、またはコロイダルシリカを5～40重量%含有する樹脂を樹脂固形分として1～50重量%含む溶液からなる塗布液と、(2) 接着層の上に塗布する光触媒層の塗布液として、シリコン化合物を0.001～5重量%、金属の酸化物および/または水酸化物のゾルを固形分として0.1～30重量%、および光触媒の粉末および/またはゾルを固形分として0.1～30重量%を含む液からなる塗布液の2種の塗布液により構成されるものであることを特徴とする光触媒コーティング剤。

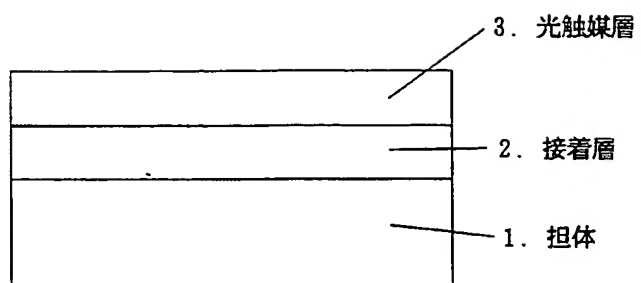
49. 接着層の塗布液中に含まれる樹脂が、ポリシロキサンを含有する樹脂であり、かつ、ポリシロキサンが炭素数1～5のアルコキシ基を有するアルコキシシランの加水分解物あるいは該加水分解物から生成されるものであることを特徴とする請求項48に記載の光触媒コーティング剤。

50. 接着層の塗布液中に含まれる樹脂が、コロイダルシリカを含有する樹脂であり、かつ、コロイダルシリカの粒子径が、10ナノメートル以下であることを特徴とする請求項48記載の光触媒コーティング剤。

51. 接着層の塗布液中に含まれる樹脂が、ポリシロキサンを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする請求項48に記載の光触媒コーティング剤。

52. 接着層の塗布液中に含まれる樹脂が、コロイダルシリカを含有するシリコン変性樹脂であることを特徴とする請求項48に記載の光触媒コーティング剤。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B01J35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-232080, A (TOTO Ltd.), September 5, 1995 (05. 09. 95), Claim; page 4, column 6, lines 30 to 45; page 5, column 7, lines 6 to 25 (Family: none)	1, 7, 12, 13, 16, 32, 33, 38-40, 43
A	JP, 4-307066, A (TOTO Ltd.), October 29, 1992 (29. 10. 92), Claim 1; page 2, column 2, lines 10 to 19 (Family: none)	16-18, 21, 23, 40, 41
A	JP, 7-168001, A (Nikon Corp.), July 4, 1995 (04. 07. 95), Page 3, column 4, lines 8 to 12 (Family: none)	19
A	JP, 6-315614, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), November 15, 1994 (15. 11. 94), Claim 3; page 5, column 7, lines 19 to 33 & EP, 614682, A1	22, 34
A	JP, 8-7643, A (Mitsui Mining & Smelting Co.,	24, 35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 10, 1996 (10. 09. 96)

Date of mailing of the international search report

September 24, 1996 (24. 09. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01669

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Ltd.), January 12, 1996 (12. 01. 96), Claim 1; page 2, column 2, lines 26 to 33 (Family: none)	
A	JP, 8-74171, A (Komatsu Seiren Co., Ltd.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claim 1; page 2, column 2, lines 14 to 18 (Family: none)	38 - 30
A	JP, 8-131842, A (TOTO Ltd.), May 28, 1996 (28. 05. 96), Claim 6; page 5, column 7, lines 10 to 19 & EP, 684075, A1	44, 46

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 96/01669

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' B 01 J 35/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' B 01 J 35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-232080, A (東陶機器株式会社), 5. 9月. 1995 (05. 09. 95), 特許請求の範囲, 第4ページ第6欄第30行-45行, 第5ページ第7欄第6行-25行 (ファミリーなし)	1, 7, 12, 13, 16, 32 33, 38-40 43
A	J P, 4-307066, A (東陶機器株式会社), 29. 10月. 1992 (29. 19. 92), 特許請求の範囲1, 第2ページ第2欄第10行-19行 (ファミリーなし)	16-18, 21 23, 40, 41
A	J P, 7-168001, A (株式会社ニコン), 4. 7月. 1995 (04. 07. 95), 第3ページ第4欄第8行-12行 (ファミリーなし)	19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 09. 96

国際調査報告の発送日

24.09.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 直人

4D 9538

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-315614, A (工業技術院長), 15. 11月. 1994 (15. 11. 94), 特許請求の範囲3, 第5ページ第7欄第19行-33行, & EP, 614682, A1	22, 34
A	JP, 8-7643, A (三井金属鉱業株式会社), 12. 1月. 1996 (12. 01. 96), 特許請求の範囲1, 第2ページ第2欄第26行-33行 (ファミリーなし)	24, 35
A	JP, 8-74171, A (小松精練株式会社), 19. 3月. 1996 (19. 03. 96), 特許請求の範囲1, 第2ページ第2欄第14行-18行 (ファミリーなし)	28-30
A	JP, 8-131842, A (東陶機器株式会社), 28. 5月. 1996 (28. 05. 96), 特許請求の範囲6, 第5ページ第7欄第10行-19行, & EP, 684075, A1	44, 46